

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

MÉMOIRE

PRÉSENTÉ À

L'UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES

COMME EXIGENCE PARTIELLE

DE LA MAÎTRISE ES SCIENCES (PHYSIQUE)

par

MUSTAPHA MERABET

B.Sp. (PHYSIQUE)

ÉTUDE DU COMPORTEMENT DE LA PERMITTIVITÉ DIÉLECTRIQUE STATIQUE  
D'UN MÉLANGE LIQUIDE POLAIRE-NON POLAIRE AU POINT CRITIQUE  
(SYSTÈME NITROBENZÈNE-ISOOCTANE)

SEPTEMBRE 1981

Université du Québec à Trois-Rivières

Service de la bibliothèque

Avertissement

L'auteur de ce mémoire ou de cette thèse a autorisé l'Université du Québec à Trois-Rivières à diffuser, à des fins non lucratives, une copie de son mémoire ou de sa thèse.

Cette diffusion n'entraîne pas une renonciation de la part de l'auteur à ses droits de propriété intellectuelle, incluant le droit d'auteur, sur ce mémoire ou cette thèse. Notamment, la reproduction ou la publication de la totalité ou d'une partie importante de ce mémoire ou de cette thèse requiert son autorisation.

## REMERCIEMENTS

Les travaux reliés à cette thèse de maîtrise en physique, ont été effectués sous la direction du Docteur Tapan K. BOSE, professeur au département de physique à l'université du Québec à Trois-Rivières.

Pour mener ce travail à terme, j'ai bénéficié des conseils judicieux, des suggestions et du soutien du Dr Tapan K. BOSE. Qu'il trouve ici, l'expression de ma profonde gratitude.

Je désire remercier les membres de l'équipe de recherche sur les Diélectriques, plus particulièrement les Docteurs Jean-Marie St-ARNAUD et Richard CHAHINE, pour l'aide qu'ils m'ont prodiguée.

Au Dr Jerzy SOCHANSKI ainsi qu'au Dr Louis MARCHILDON, dont l'aide et les suggestions m'ont facilité la tâche, je suis reconnaissant.

Mes remerciements s'adressent également à tous les professeurs du département de physique de l'université du Québec à Trois-Rivières pour la formation que j'ai acquise en suivant leurs enseignements.

*Cherahet Chuskeph*

## RESUME

Nous avons étudié le comportement de la permittivité statique du système binaire nitrobenzène-isooctane, le long de l'isochore critique. Nous avons observé une déviation par rapport au comportement normal dans la dépendance en température de la permittivité statique, et ce, lorsque la température approche sa valeur critique. A une température de  $5 \times 10^{-3} \text{ }^{\circ}\text{C}$  au-dessus de la température critique, la déviation observée est de 0.3% de la valeur de la permittivité statique à cette température. Ce comportement est analysé en fonction des récents développements théoriques. Par une analyse libre, nous obtenons pour l'exposant critique  $\theta$  de la permittivité statique, une valeur ( $\theta = 0.855 \pm 0.035$ ) qui est en bon accord avec les valeurs théoriques.

De plus, nous n'avons observé aucun effet de gravité dans le mélange binaire, lorsque ce dernier se trouve dans le voisinage immédiat du point critique.

# TABLE DES MATIERES

	PAGE
REMERCIEMENTS . . . . .	ii
RESUME- . . . . .	iii
TABLE DES MATIERES . . . . .	iv
LISTE DES FIGURES . . . . .	vii
LISTE DES TABLEAUX . . . . .	ix
INTRODUCTION . . . . .	1
 CHAPITRE I : <u>THEORIE</u> . . . . .	 4
1. Introduction . . . . .	4
2. Permittivité statique au point critique . . . . .	6
2.1 Théories antérieures . . . . .	8
2.2 Théories modernes . . . . .	11
2.2.1 Théories de Mistura et de Stell et Hoyer . . . . .	12
2.2.2 Théorie de Goulon, Greffe et Oxtoby . . . . .	13
2.2.2.1 Modèle micellaire . . . . .	14
2.2.2.2 Permittivité statique d'un mélange binaire au point critique . . . . .	 16

2.2.2.2.1	Permittivité statique d'un mélange	
	binaire . . . . .	16
2.2.2.2.2	Permittivité statique d'un mélange	
	binaire critique . . . . .	27
CHAPITRE II :	<u>ETUDE EXPERIMENTALE</u> . . . . .	46
1.	Montage expérimental . . . . .	47
1.1	Description du montage . . . . .	47
1.2	Description des composants du dispositif expérimental	49
1.2.1	La cellule de mesures . . . . .	49
	1. Description . . . . .	49
	2. Utilisation de la cellule pour les mesures	
	diélectriques . . . . .	52
1.2.2	Bain à température contrôlée . . . . .	53
1.2.3	Le pont de capacité à transformateur . . . . .	54
2.	Mélange binaire critique . . . . .	60
3.	Procédure expérimentale . . . . .	61
CHAPITRE III :	<u>RESULTATS EXPERIMENTAUX</u> . . . . .	64
1.	Détermination des paramètres critiques . . . . .	64
2.	Permittivité statique du mélange nitrobenzène-isooctane au	
	point critique . . . . .	64

	PAGE
CHAPITRE IV : <u>DISCUSSION</u> . . . . .	106
1. Détermination des paramètres critiques . . . . .	106
2. Permittivité statique du mélange au point critique . . . . .	109
2.1 Effets de gravité . . . . .	109
2.2 Effet de point critique sur la permittivité statique . . . . .	111
2.2.1 Rappel . . . . .	112
2.2.2 Méthode d'analyse des données . . . . .	113
2.2.3 Résultats des différentes analyses et discus- sion . . . . .	115
3. Conclusion . . . . .	120
ANNEXE A : <u>LE MODELE MICELLAIRE D'OXTOPY ET METIU</u> . . . . .	122
ANNEXE B : <u>CALCULS D'INCERTITUDES</u> . . . . .	128
ANNEXE C : <u>PROGRAMME DE CALCUL DE LA FONCTION <math>X_v^2</math></u> . . . . .	130
ANNEXE D : <u>RESULTATS DES ANALYSES PAR LE PROGRAMME N.L.W.T.</u> . . . . .	135
<u>BIBLIOGRAPHIE</u> . . . . .	158

# LISTE DES FIGURES

FIGURE		PAGE
1.1	Diagramme de phases . . . . .	7
2.1	Dispositif expérimental . . . . .	48
2.2	Coupe en long de la cellule . . . . .	50
2.3	Détails d'une électrode H . . . . .	51
2.4	Principe de fonctionnement des électrodes H .	52
2.5	Pont de capacité à transformateur, circuit simplifié . . . . .	56
2.6	Diagramme schématique du pont de capacité à transformateur . . . . .	57
2.7	Diagramme schématique du pont de capacité .	58
2.8	Organigramme de l'étude expérimentale . .	62
3.1	Diagramme de phases du système nitrobenzène- isooctane . . . . .	66
3.2	Dépendance en hauteur de la permittivité statique à 100 KHz . . . . .	102
3.3	Dépendance en température de la permittivité pour différentes fréquences . . . . .	103



FIGURE		PAGE
3.4	Dépendance fréquentielle de la permittivité pour différentes températures . . . . .	104
3.5	Dépendance en température au voisinage de $T_c$ de la permittivité à 75 et . . . . .	105
4.1	Loi d'échelle de la courbe de coexistence de phases du système nitrobenzène-isooctane . . . . .	108
4.2	Valeurs du $X_v^2$ en fonction des valeurs possibles de $T_c$ . . . . .	117
4.3	Influence de $T_c$ sur la fonction $X_v^2(\theta)$ . . . . .	119

# LISTE DES TABLEAUX

TABEAU		PAGE
1.1	Coefficients de l'expansion de $\epsilon_{\text{E}}(\eta)$ . Modèle de Wagner . . . . .	33
1.2	Coefficients de l'expansion de $\epsilon_{\text{E}}(\eta)$ . Modèle d'Onsager-Böttcher . . . . .	37
2.1	Liste des appareils utilisés au cours de l'expérience . . . . .	63
3.1	Températures d'apparition du ménisque . . . . .	65
3.2	Incertitudes sur les valeurs de la permittivité . . . . .	68
3.3	Permittivité statique à $T = 36.500^{\circ}\text{C}$ . . . . .	69
3.4	Permittivité statique à $T = 36.000^{\circ}\text{C}$ . . . . .	70
3.5	Permittivité statique à $T = 35.500^{\circ}\text{C}$ . . . . .	71
3.6	Permittivité statique à $T = 35.000^{\circ}\text{C}$ . . . . .	72
3.7	Permittivité statique à $T = 34.500^{\circ}\text{C}$ . . . . .	73
3.8	Permittivité statique à $T = 34.000^{\circ}\text{C}$ . . . . .	74
3.9	Permittivité statique à $T = 33.500^{\circ}\text{C}$ . . . . .	75
3.10	Permittivité statique à $T = 33.000^{\circ}\text{C}$ . . . . .	76
3.11	Permittivité statique à $T = 32.500^{\circ}\text{C}$ . . . . .	77
3.12	Permittivité statique à $T = 32.000^{\circ}\text{C}$ . . . . .	78

## TABLEAU

## PAGE

3.13	Permittivité statique à $T = 31.500^{\circ}\text{C}$	.	.	79
3.14	Permittivité statique à $T = 31.000^{\circ}\text{C}$	.	.	80
3.15	Permittivité statique à $T = 30.500^{\circ}\text{C}$	.	.	81
3.16	Permittivité statique à $T = 30.000^{\circ}\text{C}$	.	.	82
3.17	Permittivité statique à $T = 29.800^{\circ}\text{C}$	.	.	83
3.18	Permittivité statique à $T = 29.700^{\circ}\text{C}$	.	.	84
3.19	Permittivité statique à $T = 29.650^{\circ}\text{C}$	.	.	85
3.20	Permittivité statique à $T = 29.600^{\circ}\text{C}$	.	.	86
3.21	Permittivité statique à $T = 29.550^{\circ}\text{C}$	.	.	87
3.22	Permittivité statique à $T = 29.500^{\circ}\text{C}$	.	.	88
3.23	Permittivité statique à $T = 29.450^{\circ}\text{C}$	.	.	89
3.24	Permittivité statique à $T = 29.400^{\circ}\text{C}$	.	.	90
3.25	Permittivité statique à $T = 29.350^{\circ}\text{C}$	.	.	91
3.26	Permittivité statique à $T = 29.300^{\circ}\text{C}$	.	.	92
3.27	Permittivité statique à $T = 29.250^{\circ}\text{C}$	.	.	93
3.28	Permittivité statique à $T = 29.240^{\circ}\text{C}$	.	.	94
3.29	Permittivité statique à $T = 29.230^{\circ}\text{C}$	.	.	95
3.30	Permittivité statique à $T = 29.225^{\circ}\text{C}$	.	.	96
3.31	Permittivité statique à $T = 29.220^{\circ}\text{C}$	.	.	97
3.32	Permittivité statique à $T = 29.218^{\circ}\text{C}$	.	.	98
3.33	Permittivité statique à $T = 29.216^{\circ}\text{C}$	.	.	99
3.34	Permittivité statique à $T = 29.215^{\circ}\text{C}$	.	.	100
3.35	Permittivité statique à $T = 29.214^{\circ}\text{C}$	.	.	101
4.1	Valeurs des paramètres de l'équation IV.3 , à la suite des différentes analyses	.	.	116

## INTRODUCTION

Les études utilisant les propriétés diélectriques statiques des mélanges liquides binaires au voisinage du point critique, fournissent des informations précises et pertinentes en vue d'une meilleure compréhension des phénomènes critiques. La qualité et la précision des informations recueillies permettent de mieux comprendre les comportements de la fonction d'état au point critique.

Le comportement singulier de certaines propriétés thermodynamiques d'un mélange binaire lors de la démixtion, est décrit par des lois de puissance (power laws), et ce par l'introduction d'exposants critiques. Les exposants ayant des valeurs non-entières sont universels. A ce stade-ci, le sens qu'il faut attribuer au caractère d'universalité des exposants critiques est: pour une variété de systèmes physiques différents, les propriétés thermodynamiques équivalentes ont des comportements asymptotiques décrits par des lois de puissance dont les exposants sont identiques.

De la même manière, le comportement de la permittivité statique  $\epsilon$  d'un

mélange liquide binaire lors de la démixtion, est identifiée par des exposants critiques correspondant aux différentes courbes critiques d'évolution vers le point critique <sup>1</sup>.

Les études antérieures, ont porté principalement sur le comportement de la permittivité statique  $\epsilon$  le long de l'isochore critique d'un mélange binaire polaire-non polaire en phase homogène. Parmi les systèmes étudiés, nous trouvons surtout des mélanges constitués d'alkanes et de nitrobenzène ou de benzonitrile. Pour des températures très proches de la température critique  $T_c$ , les comportements de  $\epsilon(T)$  rapportés ont créé une situation qui jusqu'à récemment, prêtait à confusion. Certains auteurs <sup>2,3,4</sup> ont observé des pics dans  $\epsilon(T)$  pour des températures voisines de  $T_c$ , alors que d'autres <sup>5,6,7,8</sup> ont obtenu des comportements réguliers pour  $\epsilon(T)$  avec parfois une légère déviation par rapport au comportement normal obtenu par extrapolation de la dépendance linéaire loin de  $T_c$ . Comme l'ont montré Thoen et al <sup>9</sup>, ce désaccord quant aux anomalies de comportement peut s'expliquer par l'effet des impuretés ioniques sur la permittivité au point critique. La conductivité ionique combinée aux grandes fluctuations de composition caractérisant le voisinage du point critique, créent une dispersion de Maxwell-Wagner dont la fréquence limite constitue le seuil minimum à partir duquel les valeurs de  $\epsilon(T)$  représentent le comportement réel de la permittivité statique.

Dans le présent travail, nous étudions le comportement de la permittivité statique le long de l'isochore critique du système nitrobenzène-isooctane. Nous avons observé <sup>10</sup> une dispersion à basse fréquence dans le comportement de la permittivité du mélange lorsque ce dernier se trouve dans le voisinage de la température critique. Pour une fréquence ( 100 KHz ) supérieure à la fréquence limite de cette dispersion ( que nous estimons être située autour de 75 KHz ) et pour des températures voisines de la température critique, nous

observons dans  $\epsilon(T)$  une déviation par rapport au comportement normal obtenu par extrapolation de la dépendance en température de la permittivité loin de la température critique. A quelques millièmes de degré Celsius au-dessus de la température critique, l'amplitude de cette déviation atteint 0.3 % de la valeur de la permittivité du mélange à cette température. Ce comportement est analysé à la lumière des récents développements théoriques<sup>11,12,13</sup>, nous permettant ainsi de déduire pour l'exposant critique  $\theta$  de la permittivité une valeur  $(0.855 \pm 0.035)$  qui est en bon accord avec les valeurs théoriques<sup>1</sup>. Nous avons également constaté qu'il n'y a pas de gradients de composition dans le mélange, et ce, même à quelques millièmes de degré au-dessus de la température critique.

Le présent ouvrage est constitué de 4 chapitres. Une introduction très succincte sur les phénomènes critiques suivie de l'étude théorique du comportement de la permittivité statique d'un mélange binaire au point critique, sont exposées dans le premier chapitre. La méthode expérimentale que nous avons adoptée est entièrement décrite dans le deuxième chapitre, suivie par la donnée de l'ensemble de nos résultats expérimentaux dans le chapitre suivant (3<sup>e</sup>). Dans le dernier chapitre (4<sup>e</sup>), une discussion générale est présentée.

Le travail est complété par 4 annexes. Dans la première, nous présentons le modèle micellaire (Droplet model) d'Oxtoby et Matiu<sup>14</sup>. Dans la seconde, nous donnons des exemples de calculs d'incertitudes des différents résultats obtenus. Le programme qui nous permet d'évaluer la fonction  $\chi_2^2$  ainsi qu'un exemple de calcul sont indiqués dans l'annexe C. Dans la dernière annexe (D), nous présentons les résultats globaux fournis par l'ordinateur pour les différentes analyses.

# CHAPITRE I

## THEORIE

### 1. - INTRODUCTION

L'état d'un mélange binaire liquide se trouvant sous forme d'une seule phase homogène est décrit par sa fonction d'état qui caractérise la relation existante entre 3 paramètres essentiels: la température  $T$ , la composition  $X$  et le potentiel chimique  $\mu$ . Pour toute variation d'un de ces paramètres, le système réagit par des fluctuations dans la variable thermodynamique correspondante. L'amplitude de ces fluctuations locales définit la longueur de corrélation  $\xi$  qui peut être considérée comme une indication de la stabilité du système. Ainsi, lorsque le mélange binaire est stable, sa réponse à toute perturbation est faible et  $\xi$  est de l'ordre des dimensions moléculaires; lorsqu'il évolue vers un état instable,  $\xi$  augmente très rapidement. Dans certaines conditions qui seront précisées ultérieurement, le mélange binaire peut atteindre sa limite de stabilité caractérisée par la démixtion des deux constituants (elle est précédée de l'apparition d'un ménisque de séparation dans le système). Ce ménisque

peut apparaître au niveau de l'une des deux extrémités de l'échantillon et évoluer vers la surface de séparation définitive des constituants. L'apparition du ménisque au niveau de la surface de séparation caractérise le point critique du système. Dans un tel état, on observe le phénomène d'opalescence critique dû à la divergence à l'infini de la longueur de corrélation<sup>3</sup>. Au voisinage d'un tel point, plusieurs propriétés thermodynamiques décrivant le système binaire telles la compressibilité isothermique et la chaleur spécifique ont des anomalies de comportement<sup>1,16,17</sup>. Dans les théories modernes<sup>16,17</sup>, ces anomalies sont reliées à la divergence de la longueur de corrélation au point critique. Ceci amène la notion de caractère d'universalité<sup>16,18</sup> pour les phénomènes critiques correspondant à des systèmes physiques différents mais où les fluctuations au point critique sont de même nature. Comme la nature des fluctuations est déterminée par la dimensionalité du système, la portée des forces intermoléculaires et la distance par rapport au point critique, les phénomènes critiques présents dans un fluide, un mélange binaire et un système magnétique ont un caractère d'universalité et sont donc décrits par les mêmes lois<sup>1,16,17</sup>. Les comportements critiques des différentes propriétés sont ainsi décrits par des lois de puissance<sup>1,16</sup> (power laws) par l'introduction d'exposants critiques de la température réduite  $t = (T - T_c) / T_c$  où  $T_c$  est la température critique. Il est clair que cette description des différentes formes de divergence par des exposants critiques de  $t$  n'est valable que dans un proche voisinage de la température critique  $T_c$ .

L'hypothèse de Widom et de Kadanoff<sup>18</sup> assumant pour des potentiels thermodynamiques des formes homogènes au voisinage du point critique, permet de déduire à partir des lois de puissance, des identités entre les 6 exposants critiques. D'un point de vue géométrique, cette hypothèse



correspond à une transformation d'échelle<sup>16</sup> (scaling). Cette description reste cependant incomplète sans une théorie qui puisse prédire des valeurs numériques pour les exposants critiques. Pour cela, plusieurs approches théoriques ont été proposées (Van der Waals<sup>1</sup>, Landau<sup>1,16</sup>), mais leurs prédictions numériques se sont révélées en désaccord avec les résultats expérimentaux. En 1971, Wilson<sup>19</sup> propose l'approche par groupe de renormalisation (G.R.) qui s'est révélée une puissante théorie pour la compréhension des phénomènes critiques et qui sert depuis, de support aux différents modèles phénoménologiques. Cette théorie groupe les phénomènes critiques en classes d'universalité déterminées uniquement par les dimensions spatiale et de "spin". Ainsi, un mélange binaire, un fluide et un système magnétique tridimensionnel appartiennent à la même classe d'universalité et donc, les valeurs de leurs exposants critiques seraient les mêmes. Les prédictions numériques pour les exposants critiques relatifs à ces systèmes sont en général en bon accord avec les valeurs expérimentales. De plus, cette théorie permet de calculer les exposants des termes correctifs nécessaires pour tenir compte du comportement hors de la région asymptotique<sup>20,21,22</sup>.

## 2 - PERMITTIVITE STATIQUE AU POINT CRITIQUE

Comme la plupart des études ont porté sur le comportement de la permittivité statique d'un mélange binaire ou d'un fluide le long de l'isochore critique, nous donnons en Fig. 1.1 le diagramme de phases qui définit une telle courbe critique.

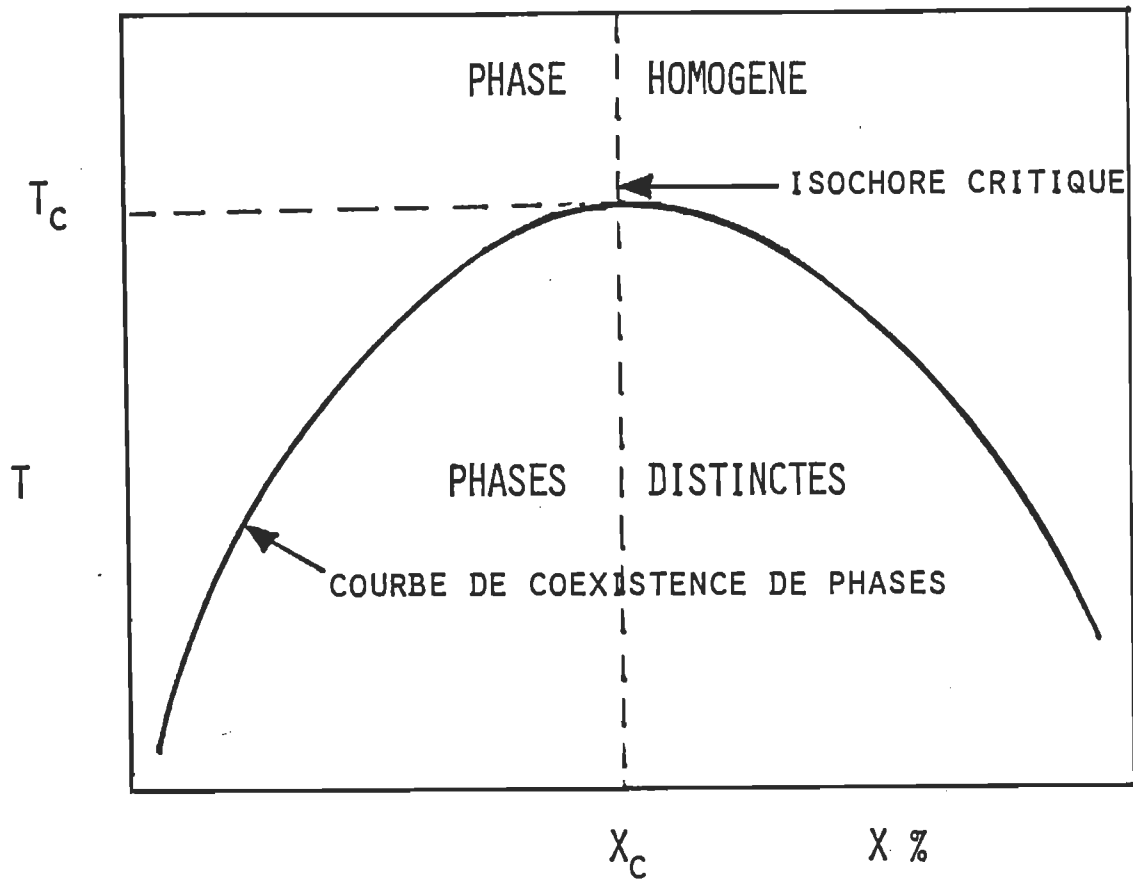


Figure 1.1 : Diagramme de phases.

Ce diagramme de phases (température  $T$ , fraction volumique du composant A du mélange  $X_A$ ), correspond à une pression  $P$  constante.

La courbe délimitant le domaine où le système binaire est formé de 2 phases distinctes, est la courbe de coexistence de phases dont le point extréum est le point critique. Les 2 coordonnées de ce point (composition critique  $X_c$  et température critique  $T_c$ ) sont les paramètres critiques. Nous pouvons dire que pour un tel diagramme, la température critique  $T_c$  est la température minimum pour laquelle les 2 composants du mélange forment une seule phase homogène et ce, en toutes proportions. Pour certains mélanges, le diagramme de phases ( $X, T$ ) définit une courbe de coexistence symétrique par rapport à l'isotherme critique de celle qui est indiquée dans la Fig. 1.1. La température critique serait la température maximum pour

laquelle les 2 composants sont miscibles en toutes proportions. Dans les 2 cas, l'isochore critique correspond à la courbe  $X = X_c$ . Habituellement, les mesures de la permittivité statique  $\epsilon$  en fonction de la température  $T$  sont effectuées dans la phase homogène, et la variation de  $T$  permet d'atteindre le point critique défini par la température critique  $T_c$ .

Dans la même optique de la description des anomalies de comportement au voisinage du point critique<sup>16</sup>, le comportement de la permittivité statique  $\epsilon$  d'un mélange binaire le long de l'isochore critique au voisinage de la température critique  $T_c$  est décrit par une loi de puissance de la température réduite  $t$  par l'introduction d'un exposant  $\theta$ .

Dans le passé, plusieurs théories ont été proposées pour expliciter  $\theta$ , mais à l'image des résultats expérimentaux contradictoires mentionnés en introduction de ce travail, elles se sont révélées inadéquates pour décrire le comportement asymptotique de  $\epsilon$  au voisinage de  $T_c$ .

Les plus récentes théories prédisent un même comportement qualitatif pour  $\epsilon$  au voisinage du point critique:  $\epsilon$  prend une valeur finie à  $T_c$ , et sa dérivée  $\frac{\partial \epsilon}{\partial t}$  possède une faible singularité au point critique<sup>11,12,13</sup>.

Dans ce qui suivra, nous présentons une revue succincte des différentes théories proposées antérieurement suivie d'une analyse des théories récemment proposées pour expliciter la singularité de  $\frac{\partial \epsilon}{\partial t}$  au point critique.

## 2.1 Théories antérieures

Certaines approches théoriques proposées pour expliquer le comportement

d'autres propriétés physiques au point critique, ont servi de modèle à certains auteurs pour étudier le comportement de la permittivité statique  $\epsilon$  d'un mélange binaire au point critique. Dans ce genre d'approche, nous relevons surtout le travail de Snider<sup>23</sup> qui est analogue à celui que Mistura<sup>29</sup> a appliqué au traitement de la chaleur spécifique  $C_{p,x}$  au point critique.

Snider définit la permittivité statique  $\epsilon$  d'un mélange binaire dont au moins un des composants est polaire par :

$$\epsilon = 1 + \frac{4\pi}{V} \left( \frac{\partial \eta}{\partial E} \right)_{N,T,V,x}$$

où

$V$  : volume du mélange

$N$  : nombre total de molécules

$x$  : composition

$\eta$  : moment dipolaire total.

La présence de fluctuations de composition au point critique contribue en un gain  $\delta\Phi$  à l'énergie libre  $\Phi$  du système, et donc en une variation  $\delta\eta$  du moment dipolaire total. En introduisant les composants de Fourier des fluctuations de compositions et en émettant une hypothèse de loi d'échelle (scaling), il dérive l'expression finale pour la contribution  $\delta\epsilon$  à la permittivité :

$$\delta\epsilon = \frac{4\pi k_B T}{2V} \left( \frac{\partial^2 \ln K_{osm}}{\partial E^2} \right)_{N,V,T,x} \cdot \sum_{k=0}^{1/L} g(kL)$$

où

$K_{osm}$  : compressibilité osmotique

$g(kL)$  : fonction d'échelle homogène.

Les conclusions de Snider<sup>23</sup> quant au comportement de  $\epsilon$  dépendent du comportement de la compressibilité osmotique au point critique<sup>24</sup>. De plus,

en appliquant le traitement que Mistura<sup>29</sup> a utilisé pour expliquer le comportement de  $C_{p,x}$ , Snider<sup>23</sup> suppose que la permittivité statique  $\epsilon$  se comporte comme la chaleur spécifique au point critique.

Dans un même ordre d'idées, Bhattacharyya et al<sup>25</sup> utilisent la fonction de distribution radiale d'Ornstein-Zernike que Fixman<sup>26,27</sup> a appliqué préalablement au comportement critique de la chaleur spécifique et à la dispersion acoustique. L'intérêt du travail de Bhattacharyya et al<sup>25</sup> réside dans le fait qu'ils adoptent une approche électrostatique plutôt que thermodynamique. A l'intérieur d'un condensateur plan dont les plaques sont circulaires, ils définissent le champ local agissant sur une molécule et ce, dans la direction Z par<sup>28</sup> :

$$E_z^{loc} = D_z + n \int g(r) E'_z dr$$

où  $D_z$  et  $E'_z$  sont les composantes dans la direction Z de l'induction électrique et du champ électrique, n est le nombre de molécules polaires par unité de volume et  $g(r)$  la fonction de distribution radiale. Lorsque  $g(r)$  est indépendante de l'orientation  $\varphi$ , le champ local se réduit à un champ de type Debye:

$$E^{loc} = E + \frac{4\pi P}{3}$$

où P est la polarisation.

Pour tenir compte des interactions moléculaires, les auteurs<sup>25</sup> utilisent une fonction de distribution qui dépend de l'orientation  $g(r, \varphi)$  mais qui se réduit à une forme d'Ornstein-Zernike au point critique:

$$g(r, \varphi) = 1 + a \frac{e^{-Kr}}{r} \left[ \frac{1}{2} + K P_2(\cos \varphi) \right]$$

où K est l'inverse de la longueur de corrélation. Le calcul de  $E_z^{loc}$  avec

une telle fonction de distribution redonne la même expression pour le champ local que dans le cas où la fonction de distribution est indépendante de l'orientation, car l'intégrale tenant compte de  $\varphi$  s'annule au point critique. Avec un tel résultat, les conclusions de Bhattacharyya et al<sup>25</sup> ne peuvent être considérées. Leur démarche est cependant intéressante quant à l'introduction d'une fonction de distribution à dépendance angulaire, et une meilleure évaluation de cette dépendance en  $\varphi$  dans  $g(r, \varphi)$  serait susceptible d'être plus concluante.

D'autres approches théoriques telles celles proposées par Givon et al<sup>4</sup> ou par Halliwell et al<sup>7</sup> sont, à l'image des précédentes, inadéquates pour décrire le comportement de la permittivité statique  $\epsilon$  au point critique.

## 2.2 Théories modernes

Toutes les théories récentes prédisent un même comportement le long de l'isochore critique pour la permittivité statique  $\epsilon$  au point critique, dont nous rappelons les 2 traits essentiels:

a)  $\epsilon$  prend une valeur finie au point critique

$$b) \quad \frac{\partial \epsilon}{\partial t} = \left( \frac{\partial \epsilon}{\partial t} \right)_{\text{reg}} + A t^{-x}$$

où la dérivée de  $\epsilon$  prise le long de l'isochore critique ( $x = x_c$ ) contient une singularité définie par l'exposant critique  $x$  de la température réduite  $t$ . Les théories de Mistura<sup>12</sup> et de Stell et Hoyer<sup>11</sup> relient la divergence de  $\frac{\partial \epsilon}{\partial t}$  à celle de la chaleur spécifique et prédisent que  $x = \alpha = 0.11$  et ce, par des approches très différentes. La théorie de Goulon et al<sup>13</sup> utilisant un modèle phénoménologique<sup>14,15</sup> prédit également le même résultat.

Dans ce qui suit, nous présentons brièvement les théories de Mistura<sup>12</sup> et de Stell et Hoyer<sup>11</sup>, puis celle détaillée de Goulon et al<sup>13</sup>.

### 2.2.1 Théories de Mistura<sup>12</sup> et de Stell et Hoyer<sup>11</sup>.

S'inspirant des postulats de Griffiths et Wheeler<sup>30</sup> (G.W.), Mistura<sup>12</sup> relie la partie singulière de la permittivité statique à celle de l'énergie interne. L'expression différentielle de l'énergie interne d'un milieu diélectrique dans un champ électrique E est:

$$du = TdS + \mu dX + \frac{1}{4\pi} E dD$$

où

$\mu$  : potentiel chimique

$D$  : induction électrique.

Comme les postulats de G.W.<sup>30</sup> ne sont applicables que lorsque l'état thermodynamique est décrit par des variables intensives, Mistura<sup>12</sup> applique à (du) une transformée de Legendre pour obtenir le potentiel thermodynamique  $d\Phi$

$$d\Phi = -SdT - Xd\mu - \frac{D}{4\pi} dE$$

qui permet de définir la permittivité statique par:

$$\epsilon = -4\pi \left( \frac{\partial^2 \Phi}{\partial E^2} \right)_{T, \mu}$$

Dans le cas où le champ électrique appliqué E est très faible, la température critique  $T_c$  est indépendante du champ<sup>24</sup>. L'axe associé à E serait alors parallèle au plan tangent à la courbe critique. Dans un tel cas, les postulats de G.W.<sup>30</sup> prédisent une valeur finie pour la permittivité statique à  $T_c$ .

De plus,  $\left( \frac{\partial \epsilon}{\partial T} \right)_{T_c}$  contient un terme proportionnel à la chaleur spécifique  $C_v$  à

volume constant, et donc la singularité de  $\left(\frac{\partial \epsilon}{\partial T}\right)_{\rho_c}$  est identique à celle de  $C_v$ , i.e.  $x = \alpha$ . Bien que ce traitement a été appliqué à un système fluïdique pur, il est aisément généralisé à un mélange binaire et ce, indépendamment de la nature de ses composants.

La théorie de Stell et Hoye<sup>11</sup> concerne le comportement de la permittivité statique d'un fluide non polaire au voisinage du point critique. La permittivité statique d'un tel corps est donnée par l'équation de Clausius-Mossotti (C-M):

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = -\frac{4\pi}{3} \rho \mathcal{P}_0$$

où  $\rho$  est la densité et  $\mathcal{P}_0$  la polarisabilité. Nous avons adopté ce signe pour la polarisabilité pour éviter toute confusion avec les exposants critiques  $\alpha$  et  $\theta$  préalablement définis.

La fonction de C-M est développée en série de puissances de la polarisabilité  $\mathcal{P}_0$ . Les auteurs<sup>11</sup> montrent que le terme d'ordre le plus bas (qui correspond à  $\mathcal{P}_0^3$ ) dans l'expansion, représente assez bien l'énergie interne. Si les termes d'ordre supérieur sont négligés, la permittivité statique devrait avoir une partie singulière identique à celle de l'énergie interne; et donc l'exposant critique  $x$  de  $\left(\frac{\partial \epsilon}{\partial T}\right)_{\rho_c}$  serait identique à celui de la chaleur spécifique ( $x = \alpha$ ).

### 2.2.2 Théorie de Goulon-Greffe et Oxtoby<sup>13</sup>

Oxtoby<sup>14,15</sup> a proposé le modèle micellaire comme réalisation physique du groupe de renormalisation (voir annexe A), et les auteurs<sup>13</sup> l'ont appliqué pour prédire le comportement de la permittivité statique d'un mélange binaire liquide au voisinage du point critique.



Dans cette partie, nous présentons d'abord le modèle d'Oxtoby, puis son application à la permittivité statique au point critique.

### 2.2.2.1 Modèle micellaire de Oxtoby<sup>14,15</sup>

Pour un mélange binaire dont les composants peuvent être indicés par  $M_1$  et  $M_2$ , les micelles peuvent être considérées comme des régions semi-microscopiques dont la composition est plus riche en  $M_1$  ou  $M_2$  que la composition moyenne. Pour les caractériser, la donnée de 2 fonctions est nécessaire.

La fonction  $N(\ell, \xi)$  détermine le nombre de micelles par unité de volume dont  $\ell$  est la dimension linéaire et  $\xi$  la longueur de corrélation correspondante à la température  $T$ .

$X(r, \ell) - X_c$  est la variation de la composition à l'intérieur de la micelle de dimension linéaire  $\ell$  en fonction de la distance  $r$  du centre par rapport à la composition critique  $X_c$ .

Avec les conditions reliées à l'homogénéité des 2 fonctions, on peut les écrire sous la forme:

$$N(\ell, \xi) = B h(\ell/\xi) / \ell^{d+1} \quad (I1)$$

$$X(r, \ell) - X_c = \sigma A f(r/\ell) / \ell^d \quad (I2)$$

où  $A$  et  $B$  sont des constantes,  $\sigma = \pm 1$ ,  $d$  la dimensionalité et les fonctions  $h(x)$  et  $f(x)$  sont des fonctions qui tendent vers 1 lorsque  $x$  tend vers 0, et vers 0 exponentiellement lorsque  $x$  tend vers l'infini.

En plus des formes (I1) et (I2), le comportement de la longueur

de corrélation  $\xi$  au voisinage de la température critique  $T_c$  est:

$$\xi = \xi_0 t^{-\nu} \quad (13)$$

où  $t = (T - T_c) / T_c$ .

Les indices  $u$  et  $\nu$  sont les exposants critiques de base, donc devant être déterminés expérimentalement et servent à déduire les exposants reliés à d'autres quantités physiques au point critique.

L'intérêt du modèle micellaire n'est pas de déduire les relations existant entre les exposants  $\gamma, \beta, \delta$  et les exposants  $u$  et  $\nu$ , car elles peuvent être retrouvées par d'autres méthodes; mais de décrire les propriétés physiques qui en découlent et de voir son utilité pour l'évaluation de la permittivité du mélange dans les conditions critiques.

Lorsque le mélange binaire a une composition critique  $X_c$  et une température  $T$  nettement supérieure à la température critique  $T_c$ ; son état est stable et homogène. Dans un tel cas, les micelles le constituant sont représentées par de petites agglomérations ( sphères de diamètre de l'ordre de  $10 \text{ \AA}$  ) de molécules des deux espèces présentes ( constituants  $M_1$  et  $M_2$  ). La composition de ces agglomérations est identique à la composition moyenne du mélange, c'est-à-dire  $X_c$ . Lorsque  $T$  approche de  $T_c$ , les agglomérations moléculaires précédentes s'associent pour former des amas micellaires dont le diamètre est de l'ordre de  $100 \text{ \AA}$ . La composition de chaque amas est influencée par l'excès d'un des deux constituants, et est donc différente de  $X_c$ .

Plus l'écart  $(T - T_c)$  diminue, plus d'amas d'ordre supérieur contenant les amas micellaires précédents se forment, constituant des super-amas micellaires. Et ainsi une hiérarchie d'association de micelles, d'amas micellaires, de super-amas micellaires dont l'ordre de grandeur va

en augmentant, se constitue lorsque le système physique approche de son point critique. Il est à préciser qu'une micelle peut simultanément appartenir à un amas micellaire et à un super-amas. A  $T = T_c$ , tous les niveaux hiérarchiques d'association de micelles sont présents.

La liaison avec l'approche par le groupe de renormalisation<sup>19</sup> s'effectue en considérant le passage d'un niveau hiérarchique d'association à un autre comme un changement d'échelle.

#### 2.2.2.2 Permittivité statique d'un mélange binaire au point critique

Avant d'appliquer le modèle micellaire qui doit rendre compte des propriétés physiques au point critique, il est nécessaire d'évaluer préalablement la permittivité diélectrique statique d'un mélange en l'absence de tout effet de point critique.

##### 2.2.2.2.1 Permittivité statique d'un mélange binaire

Lorsqu'un des composants du mélange binaire est polaire, le système physique est considéré comme une émulsion de  $N$  sphères de permittivité  $\epsilon_D$  dispersées dans un milieu continu de permittivité  $\epsilon_c$ . Les différents modèles proposés pour évaluer la permittivité  $\epsilon_s$  du système binaire sont en accord lorsque la fraction volumique  $\phi_D$  de la phase dispersée est très petite, mais ne concordent plus lorsque  $\phi_D$  est grand car les interactions moléculaires sont évaluées différemment.

Dans leur mise au point, Grosse et Greffe<sup>31</sup> analysent les différentes théories pour évaluer  $\epsilon_s$  et montrent que la plupart des formulations peuvent être dérivées avec des hypothèses d'appoint de la

formule générale de Reynolds et Hough<sup>31</sup>. Une bonne approximation du champ moyen  $\bar{E}$  régnant dans l'émulsion est possible en posant:

$$\bar{E} = \varphi_D \bar{E}_D + (1 - \varphi_D) \bar{E}_C \quad (I4)$$

où  $\bar{E}_D$  et  $\bar{E}_C$  sont les champs moyens dans les phases dispersée et continue et  $\varphi_D$  la fraction volumique de la phase dispersée.

De même pour le déplacement moyen  $\bar{D}$ , dont l'expression finale donnera:

$$\varepsilon_o \varepsilon_E \bar{E} = \varphi_D \varepsilon_o \varepsilon_D \bar{E}_D + (1 - \varphi_D) \varepsilon_o \varepsilon_C \bar{E}_C \quad (I5)$$

La combinaison de (I4) et (I5) donne:

$$\varepsilon_E = \varepsilon_C + (\varepsilon_D - \varepsilon_C) \varphi_D \frac{\bar{E}_D}{\bar{E}} \quad (I6)$$

et

$$\varepsilon_E = \varepsilon_D - (\varepsilon_D - \varepsilon_C) (1 - \varphi_D) \frac{\bar{E}_C}{\bar{E}} \quad (I7)$$

ou bien

$$(\varepsilon_E - \varepsilon_C) (1 - \varphi_D) \frac{\bar{E}_C}{\bar{E}} + (\varepsilon_E - \varepsilon_D) \varphi_D \frac{\bar{E}_D}{\bar{E}} = 0 \quad (I8)$$

Les expressions générales et équivalentes (I6), (I7) et (I8) de Reynolds et Hough<sup>31</sup> permettent d'évaluer la permittivité  $\varepsilon_E$  de l'émulsion à condition que les rapports des champs moyens  $\bar{E}_D / \bar{E}$  et  $\bar{E}_C / \bar{E}$  soient connus.

La méthode employée pour déterminer ces quotients de champs moyens, consiste à considérer une sphère de permittivité  $\varepsilon_D$  plongée dans un continu de permittivité  $\varepsilon_E$  dans lequel règne un champ uniforme  $\bar{E}_\infty$ . C'est le choix des valeurs  $\varepsilon_E$  et  $\bar{E}_\infty$  qui différencie les différents modèles entre eux.

Le cas  $\epsilon_F = \epsilon_c$  et  $E_\infty = \bar{E}_c$  correspond au modèle de Wagner . Il sous-estime les interactions électrostatiques. En désignant la permittivité du milieu extérieur à la sphère par  $\epsilon'_E$ , le calcul de  $E_D / E$  donne :

$$\frac{\bar{E}_D}{E} = \frac{2\epsilon_c + \epsilon'_E}{2\epsilon_c + \epsilon_D} \quad (I9)$$

Les expressions (I6) et (I9) permettent de calculer la permittivité statique  $\epsilon_F$  de l'émulsion:

$$\epsilon_F = \epsilon_c + \frac{(\epsilon_D - \epsilon_c) \phi_D}{2\epsilon_c + \epsilon_D} (2\epsilon_c + \epsilon'_E) \quad (I10)$$

Lorsque l'émulsion a une phase dispersée constituée de n sphères de permittivité  $\epsilon_D$ , la valeur  $\epsilon'_E$  correspond à la permittivité de l'émulsion contenant (n-1) sphères, et sa permittivité statique  $\epsilon_F(n)$  se déduit par analogie:

$$\epsilon_F(n) = \epsilon_c + \left\langle \frac{(\epsilon_D - \epsilon_c) \phi_D}{2\epsilon_c + \epsilon_D} (2\epsilon_c + \epsilon_F(n-1)) \right\rangle \quad (I11)$$

La moyenne portant sur la composition et les dimensions des sphères diélectriques.

Pour évaluer  $\epsilon_F(n)$  en fonction de  $\epsilon_c$ ,  $\epsilon_D$  et  $\phi_D$ , on utilise la formule de récurrence (I11) en commençant par  $n = 1$ .

Pour  $n = 1$

$$\epsilon_F(1) = \epsilon_c + \left\langle \frac{(\epsilon_D - \epsilon_c) \phi_D}{3\epsilon_c + (\epsilon_D - \epsilon_c)} (2\epsilon_c + \epsilon_F(0)) \right\rangle$$

or  $\epsilon_F(0) = \epsilon_c$

$$\epsilon_F(1) = \epsilon_c + 3\epsilon_c \left\langle \frac{(\epsilon_D - \epsilon_c) \phi_D}{3\epsilon_c + (\epsilon_D - \epsilon_c)} \right\rangle \quad (I12)$$

Pour  $n = 2$

$$\varepsilon_E(2) = \varepsilon_c + \left\langle \frac{(\varepsilon_D - \varepsilon_c) \phi_D}{3\varepsilon_c + (\varepsilon_D - \varepsilon_c)} (2\varepsilon_c + \varepsilon_E(1)) \right\rangle$$

avec (I12):

$$\varepsilon_E(2) = \varepsilon_c + \left\langle \frac{(\varepsilon_D - \varepsilon_c) \phi_D}{3\varepsilon_c + (\varepsilon_D - \varepsilon_c)} \left[ 3\varepsilon_c + 3\varepsilon_c \left\langle \frac{(\varepsilon_D - \varepsilon_c) \phi_D}{3\varepsilon_c + (\varepsilon_D - \varepsilon_c)} \right\rangle \right] \right\rangle \quad (\text{I13})$$

et avec (I12)

$$\varepsilon_E(2) = \varepsilon_E(1) + 3\varepsilon_c \left[ \left\langle \frac{(\varepsilon_D - \varepsilon_c) \phi_D}{3\varepsilon_c + (\varepsilon_D - \varepsilon_c)} \right\rangle \right]^2 \quad (\text{I14})$$

Pour  $n = 3$

$$\varepsilon_E(3) = \varepsilon_c + \left\langle \frac{(\varepsilon_D - \varepsilon_c) \phi_D}{3\varepsilon_c + (\varepsilon_D - \varepsilon_c)} (2\varepsilon_c + \varepsilon_E(2)) \right\rangle$$

avec (I13)

$$\begin{aligned} \varepsilon_E(3) = \varepsilon_c + 3\varepsilon_c \left\langle \frac{(\varepsilon_D - \varepsilon_c) \phi_D}{3\varepsilon_c + (\varepsilon_D - \varepsilon_c)} \right\rangle + 3\varepsilon_c \left\langle \frac{(\varepsilon_D - \varepsilon_c) \phi_D}{3\varepsilon_c + (\varepsilon_D - \varepsilon_c)} \right\rangle^2 + \\ + 3\varepsilon_c \left\langle \frac{(\varepsilon_D - \varepsilon_c) \phi_D}{3\varepsilon_c + (\varepsilon_D - \varepsilon_c)} \right\rangle^3 \end{aligned} \quad (\text{I15})$$

et avec (I14)

$$\varepsilon_E(3) = \varepsilon_E(2) + 3\varepsilon_c \left\langle \frac{(\varepsilon_D - \varepsilon_c) \phi_D}{3\varepsilon_c + (\varepsilon_D - \varepsilon_c)} \right\rangle^3 \quad (\text{I16})$$

D'une façon générale, la formule de récurrence pour la permittivité d'une émulsion de  $n$  micelles sera d'après (I12), (I14) et (I16)

$$\varepsilon_E(n) = \varepsilon_E(n-1) + 3\varepsilon_c \left\langle \frac{(\varepsilon_D - \varepsilon_c) \phi_D}{3\varepsilon_c + (\varepsilon_D - \varepsilon_c)} \right\rangle^n \quad (\text{I17})$$

ou bien, avec (I12), (I13) et (I15)

$$\epsilon_E(n) = \epsilon_c + 3\epsilon_c \sum_{i=1}^n \left\langle \frac{(\epsilon_D - \epsilon_c) \phi_D}{3\epsilon_c + (\epsilon_D - \epsilon_c)} \right\rangle^i \quad (I18)$$

qui est une formule plus adéquate pour le calcul de  $\epsilon_E(n)$ .

Un autre cas, à l'opposé du précédent, sur-estime les interactions électrostatiques et correspond à  $\epsilon_F = \epsilon'_E$  et  $E_\infty = \bar{E}$ : c'est le modèle d'Onsager-Böttcher<sup>33</sup>.

Avec ces conditions, le rapport des champs devient:

$$\frac{\bar{E}_D}{\bar{E}} = \frac{3\epsilon'_E}{2\epsilon'_E + \epsilon_D} \quad (I19)$$

Et de la même manière, la permittivité  $\epsilon_E(n)$  de l'émulsion contenant  $n$  sphères est déduite de la permittivité  $\epsilon'_E$  du milieu ayant  $(n-1)$  sphères i.e.  $\epsilon_E(n-1)$ .

$$\epsilon_E(n) = \epsilon_c + \left\langle \frac{(\epsilon_D - \epsilon_c) \phi_D}{2\epsilon_E(n-1) + \epsilon_D} (3\epsilon_E(n-1)) \right\rangle \quad (I20)$$

L'évaluation de  $\epsilon_E(n)$  par récurrence à partir de  $n = 1$  et tenant compte du fait que  $\epsilon_E(0) = \epsilon_c$  donne:

Pour  $n = 1$

$$\epsilon_E(1) = \epsilon_c + 3\epsilon_c \left\langle \frac{(\epsilon_D - \epsilon_c) \phi_D}{2\epsilon_c + \epsilon_D} \right\rangle \quad (I21)$$

Pour  $n = 2$

$$\epsilon_E(2) = \epsilon_c + \left\langle \frac{(\epsilon_D - \epsilon_c) \phi_D}{2\epsilon_E(1) + \epsilon_D} \cdot 3\epsilon_E(1) \right\rangle$$

avec (I21)

$$\epsilon_E(2) = \epsilon_c + 3\epsilon_c \left\langle \frac{(\epsilon_D - \epsilon_c) \phi_D}{2\epsilon_E(1) + \epsilon_D} \right\rangle \cdot \left[ 1 + 3 \left\langle \frac{(\epsilon_D - \epsilon_c) \phi_D}{2\epsilon_c + \epsilon_D} \right\rangle \right]$$

Avec le développement en série du facteur  $B_1 = \left\langle \frac{(\epsilon_D - \epsilon_c) \phi_D}{2\epsilon_F(1) + \epsilon_D} \right\rangle$

$$\begin{aligned} \epsilon_F(2) = & \epsilon_c + 3\epsilon_c \left\langle \frac{(\epsilon_D - \epsilon_c) \phi_D}{\epsilon_D + 2\epsilon_c} \right\rangle + 9\epsilon_c \left\langle \frac{(\epsilon_D - \epsilon_c) \phi_D}{2\epsilon_c + \epsilon_D} \right\rangle^2 - \\ & - 18\epsilon_c^2 \left\langle \frac{(\epsilon_D - \epsilon_c) \phi_D}{(\epsilon_D + 2\epsilon_c)^2} \right\rangle \left[ \left\langle \frac{(\epsilon_D - \epsilon_c) \phi_D}{\epsilon_D + 2\epsilon_c} \right\rangle + 3 \left\langle \frac{(\epsilon_D - \epsilon_c) \phi_D}{2\epsilon_c + \epsilon_D} \right\rangle^2 \right] \\ & + 108\epsilon_c^3 \left\langle \frac{(\epsilon_D - \epsilon_c) \phi_D}{(\epsilon_D + 2\epsilon_c)^3} \right\rangle \left[ \left\langle \frac{(\epsilon_D - \epsilon_c) \phi_D}{\epsilon_D + 2\epsilon_c} \right\rangle^2 + 3 \left\langle \frac{(\epsilon_D - \epsilon_c) \phi_D}{\epsilon_D + 2\epsilon_c} \right\rangle^3 \right] \end{aligned} \quad (I22)$$

Pour  $n = 3$

$$\epsilon_F(3) = \epsilon_c + \left\langle \frac{(\epsilon_D - \epsilon_c) \phi_D}{2\epsilon_F(2) + \epsilon_D} 3\epsilon_F(2) \right\rangle$$

avec l'expression (I22) de  $\epsilon_F(2)$

$$\begin{aligned} \epsilon_F(3) = & \epsilon_c + 3\epsilon_c \left\langle \frac{(\epsilon_D - \epsilon_c) \phi_D}{2\epsilon_F(2) + \epsilon_D} \right\rangle \left[ 1 + 3 \left\langle \frac{(\epsilon_D - \epsilon_c) \phi_D}{\epsilon_D + 2\epsilon_c} \right\rangle + \right. \\ & + 9 \left\langle \frac{(\epsilon_D - \epsilon_c) \phi_D}{\epsilon_D + 2\epsilon_c} \right\rangle^2 - 18\epsilon_c \left\langle \frac{(\epsilon_D - \epsilon_c) \phi_D}{(\epsilon_D + 2\epsilon_c)^2} \right\rangle \left. \left\langle \frac{(\epsilon_D - \epsilon_c) \phi_D}{\epsilon_D + 2\epsilon_c} \right\rangle \right] \end{aligned}$$



Avec le développement en série de  $B_2 = \left\langle \frac{(\varepsilon_D - \varepsilon_c) \phi_D}{\varepsilon_D + 2 \varepsilon_c} \right\rangle$

après avoir remplacé  $\varepsilon_E(2)$  par son expression (I22), on trouve:

$$\begin{aligned}
 \varepsilon_E(3) = & \varepsilon_c + 3 \varepsilon_c \left\langle \frac{(\varepsilon_D - \varepsilon_c) \phi_D}{\varepsilon_D + 2 \varepsilon_c} \right\rangle + 9 \varepsilon_c \left\langle \frac{(\varepsilon_D - \varepsilon_c) \phi_D}{\varepsilon_D + 2 \varepsilon_c} \right\rangle^2 \\
 & + 27 \varepsilon_c \left\langle \frac{(\varepsilon_D - \varepsilon_c) \phi_D}{\varepsilon_D + 2 \varepsilon_c} \right\rangle^3 - 18 \varepsilon_c^2 \left\langle \frac{(\varepsilon_D - \varepsilon_c) \phi_D}{(\varepsilon_D + 2 \varepsilon_c)^2} \right\rangle \times \\
 & \times \left[ \left\langle \frac{(\varepsilon_D - \varepsilon_c) \phi_D}{\varepsilon_D + 2 \varepsilon_c} \right\rangle + 9 \left\langle \frac{(\varepsilon_D - \varepsilon_c) \phi_D}{\varepsilon_D + 2 \varepsilon_c} \right\rangle^2 \right] + \\
 & + 108 \varepsilon_c^3 \left\langle \frac{(\varepsilon_D - \varepsilon_c) \phi_D}{(\varepsilon_D + 2 \varepsilon_c)^2} \right\rangle^2 \left\langle \frac{(\varepsilon_D - \varepsilon_c) \phi_D}{\varepsilon_D + 2 \varepsilon_c} \right\rangle + \\
 & + 108 \varepsilon_c^3 \left\langle \frac{(\varepsilon_D - \varepsilon_c) \phi_D}{(\varepsilon_D + 2 \varepsilon_c)^3} \right\rangle \left\langle \frac{(\varepsilon_D - \varepsilon_c) \phi_D}{\varepsilon_D + 2 \varepsilon_c} \right\rangle^2 \quad (I23)
 \end{aligned}$$

Pour  $n = 4$

$$\varepsilon_E(4) = \varepsilon_c + \left\langle \frac{(\varepsilon_D - \varepsilon_c) \phi_D}{2 \varepsilon_E(3) + \varepsilon_D} \right\rangle 3 \varepsilon_E(3)$$

Avec l'expression (I23) de  $\varepsilon_E(3)$

$$\begin{aligned} \varepsilon_E(4) = & \varepsilon_c + \left\langle \frac{(\varepsilon_D - \varepsilon_c) \phi_D}{2 \varepsilon_E(3) + \varepsilon_D} \right\rangle \cdot 3 \varepsilon_c \cdot \left[ 1 + \right. \\ & + 3 \left\langle \frac{(\varepsilon_D - \varepsilon_c) \phi_D}{\varepsilon_D + 2 \varepsilon_c} \right\rangle + 9 \left\langle \frac{(\varepsilon_D - \varepsilon_c) \phi_D}{\varepsilon_D + 2 \varepsilon_c} \right\rangle^2 + 27 \left\langle \frac{(\varepsilon_D - \varepsilon_c) \phi_D}{\varepsilon_D + 2 \varepsilon_c} \right\rangle^3 \\ & - 18 \varepsilon_c \left\langle \frac{(\varepsilon_D - \varepsilon_c) \phi_D}{(\varepsilon_D + 2 \varepsilon_c)^2} \right\rangle \times \left\{ \left\langle \frac{(\varepsilon_D - \varepsilon_c) \phi_D}{\varepsilon_D + 2 \varepsilon_c} \right\rangle + 9 \left\langle \frac{(\varepsilon_D - \varepsilon_c) \phi_D}{\varepsilon_D + 2 \varepsilon_c} \right\rangle^2 \right\} \\ & + 108 \varepsilon_c^2 \left\langle \frac{(\varepsilon_D - \varepsilon_c) \phi_D}{(\varepsilon_D + 2 \varepsilon_c)^2} \right\rangle^2 \left\langle \frac{(\varepsilon_D - \varepsilon_c) \phi_D}{\varepsilon_D + 2 \varepsilon_c} \right\rangle + 108 \varepsilon_c^2 \left\langle \frac{(\varepsilon_D - \varepsilon_c) \phi_D}{(\varepsilon_D + 2 \varepsilon_c)^3} \right\rangle \\ & \left. \times \left\langle \frac{(\varepsilon_D - \varepsilon_c) \phi_D}{\varepsilon_D + 2 \varepsilon_c} \right\rangle^2 \right] \end{aligned} \quad (I24)$$

Avec le développement en serie de  $B_3 = \left\langle \frac{(\varepsilon_D - \varepsilon_c) \phi_D}{2 \varepsilon_E(3) + \varepsilon_D} \right\rangle$  et en remplaçant  $\varepsilon_E(3)$  par (I23) ; l'expression (I24) de  $\varepsilon_E(4)$  devient :

$$- \left\langle \frac{23\tau + \nu_3}{\phi(23 - \nu_3)} \right\rangle \left\langle \frac{(23\tau + \nu_3)}{\phi(23 - \nu_3)} \right\rangle_{2381} - \left\langle \frac{23\tau + \nu_3}{\phi(23 - \nu_3)} \right\rangle_{\epsilon} +$$

$$\left\langle \frac{23\tau + \nu_3}{\phi(23 - \nu_3)} \right\rangle_6 + \left\langle \frac{23\tau + \nu_3}{\phi(23 - \nu_3)} \right\rangle_{\epsilon} + 1 \left\{ \times \left\langle \frac{23\tau + \nu_3}{\phi(23 - \nu_3)} \right\rangle_{\epsilon} \times \right.$$

$$\left. \left\langle \frac{(23\tau + \nu_3)}{\phi(23 - \nu_3)} \right\rangle_{\epsilon} 23918 - \left[ \left\langle \frac{23\tau + \nu_3}{\phi(23 - \nu_3)} \right\rangle_{\epsilon} + \left\langle \frac{23\tau + \nu_3}{\phi(23 - \nu_3)} \right\rangle_{\epsilon} \right] \times$$

$$\times \left\langle \frac{(23\tau + \nu_3)}{\phi(23 - \nu_3)} \right\rangle_{\epsilon} 239\epsilon + \left\langle \frac{(23\tau + \nu_3)}{\phi(23 - \nu_3)} \right\rangle_{\epsilon} \left\langle \frac{(23\tau + \nu_3)}{\phi(23 - \nu_3)} \right\rangle_{\epsilon} \times$$

$$- \left\langle \frac{(23\tau + \nu_3)}{\phi(23 - \nu_3)} \right\rangle_{\epsilon} 23849 - \left\langle \frac{23\tau + \nu_3}{\phi(23 - \nu_3)} \right\rangle_{\epsilon} \left\langle \frac{(23\tau + \nu_3)}{\phi(23 - \nu_3)} \right\rangle_{\epsilon} 23918 -$$

$$\left\langle \frac{23\tau + \nu_3}{\phi(23 - \nu_3)} \right\rangle_6 + \left\langle \frac{23\tau + \nu_3}{\phi(23 - \nu_3)} \right\rangle_{\epsilon} \left\langle \frac{(23\tau + \nu_3)}{\phi(23 - \nu_3)} \right\rangle_{\epsilon} 239\epsilon +$$

$$\left\langle \frac{23\tau + \nu_3}{\phi(23 - \nu_3)} \right\rangle_{\epsilon} + \left\langle \frac{23\tau + \nu_3}{\phi(23 - \nu_3)} \right\rangle_{\epsilon} + \left\langle \frac{23\tau + \nu_3}{\phi(23 - \nu_3)} \right\rangle_{\epsilon} \times$$

$$\left\langle \frac{(23\tau + \nu_3)}{\phi(23 - \nu_3)} \right\rangle_{\epsilon} 239 - \left\langle \frac{23\tau + \nu_3}{\phi(23 - \nu_3)} \right\rangle_{\epsilon} 23\epsilon + 23 = (4)^{23}$$

$$\begin{aligned}
& -162 \varepsilon_c \left\langle \frac{(\varepsilon_D - \varepsilon_c) \phi_D}{(\varepsilon_D + 2\varepsilon_c)^2} \right\rangle \left\langle \frac{(\varepsilon_D - \varepsilon_c) \phi_D}{\varepsilon_D + 2\varepsilon_c} \right\rangle^2 + 108 \varepsilon_c^2 \times \\
& \times \left\langle \frac{(\varepsilon_D - \varepsilon_c) \phi_D}{(\varepsilon_D + 2\varepsilon_c)^2} \right\rangle^2 \left\langle \frac{(\varepsilon_D - \varepsilon_c) \phi_D}{\varepsilon_D + 2\varepsilon_c} \right\rangle + 108 \varepsilon_c^2 \left\langle \frac{(\varepsilon_D - \varepsilon_c) \phi_D}{(\varepsilon_D + 2\varepsilon_c)^3} \right\rangle \\
& \times \left\langle \frac{(\varepsilon_D - \varepsilon_c) \phi_D}{\varepsilon_D + 2\varepsilon_c} \right\rangle^2 \left. \right\} \quad (I25)
\end{aligned}$$

qui après développement , donnera :

$$\begin{aligned}
E_E(4) &= \varepsilon_c + 3\varepsilon_c \left\langle \frac{(\varepsilon_D - \varepsilon_c) \phi_D}{\varepsilon_D + 2\varepsilon_c} \right\rangle + 9\varepsilon_c \left\langle \frac{(\varepsilon_D - \varepsilon_c) \phi_D}{\varepsilon_D + 2\varepsilon_c} \right\rangle^2 \\
&+ 27\varepsilon_c \left\langle \frac{(\varepsilon_D - \varepsilon_c) \phi_D}{\varepsilon_D + 2\varepsilon_c} \right\rangle^3 + 81\varepsilon_c \left\langle \frac{(\varepsilon_D - \varepsilon_c) \phi_D}{\varepsilon_D + 2\varepsilon_c} \right\rangle^4 \\
&- 18\varepsilon_c^2 \left\langle \frac{(\varepsilon_D - \varepsilon_c) \phi_D}{(\varepsilon_D + 2\varepsilon_c)^2} \right\rangle \left[ \left\langle \frac{(\varepsilon_D - \varepsilon_c) \phi_D}{\varepsilon_D + 2\varepsilon_c} \right\rangle + 9 \left\langle \frac{(\varepsilon_D - \varepsilon_c) \phi_D}{\varepsilon_D + 2\varepsilon_c} \right\rangle^2 \right. \\
&+ \left. 54 \left\langle \frac{(\varepsilon_D - \varepsilon_c) \phi_D}{\varepsilon_D + 2\varepsilon_c} \right\rangle^3 + \dots \right] + 108\varepsilon_c^3 \left\langle \frac{(\varepsilon_D - \varepsilon_c) \phi_D}{(\varepsilon_D + 2\varepsilon_c)^2} \right\rangle^2,
\end{aligned}$$

$$\times \left[ \left\langle \frac{(\varepsilon_D - \varepsilon_c) \phi_D}{\varepsilon_D + 2\varepsilon_c} \right\rangle + 18 \left\langle \frac{(\varepsilon_D - \varepsilon_c) \phi_D^2}{\varepsilon_D + 2\varepsilon_c} \right\rangle \right] - 648 \varepsilon_c^4 \times$$

$$\times \left\langle \frac{(\varepsilon_D - \varepsilon_c) \phi_D^3}{(\varepsilon_D + 2\varepsilon_c)^2} \right\rangle \left\langle \frac{(\varepsilon_D - \varepsilon_c) \phi_D}{\varepsilon_D + 2\varepsilon_c} \right\rangle + 108 \varepsilon_c^3 \left\langle \frac{(\varepsilon_D - \varepsilon_c) \phi_D}{(\varepsilon_D + 2\varepsilon_c)^3} \right\rangle$$

$$\times \left[ \left\langle \frac{(\varepsilon_D - \varepsilon_c) \phi_D^2}{\varepsilon_D + 2\varepsilon_c} \right\rangle + 12 \left\langle \frac{(\varepsilon_D - \varepsilon_c) \phi_D^3}{\varepsilon_D + 2\varepsilon_c} \right\rangle \right] - 648 \varepsilon_c^4 \times$$

$$\times \left\langle \frac{(\varepsilon_D - \varepsilon_c) \phi_D}{(\varepsilon_D + 2\varepsilon_c)^4} \right\rangle \left\langle \frac{(\varepsilon_D - \varepsilon_c) \phi_D^3}{\varepsilon_D + 2\varepsilon_c} \right\rangle - 1944 \varepsilon_c^4 \left\langle \frac{(\varepsilon_D - \varepsilon_c) \phi_D}{(\varepsilon_D + 2\varepsilon_c)^3} \right\rangle$$

$$\times \left\langle \frac{(\varepsilon_D - \varepsilon_c) \phi_D}{(\varepsilon_D + 2\varepsilon_c)^2} \right\rangle \left\langle \frac{(\varepsilon_D - \varepsilon_c) \phi_D^2}{\varepsilon_D + 2\varepsilon_c} \right\rangle$$

(I26)

La permittivité de l'émulsion contenant  $n$  sphères diélectriques formant la phase dispersée est donnée par l'expression (I18) ou (I26) dépendamment du modèle électrostatique choisi. Cependant, les modèles de Wagner<sup>32</sup> et d'Onsager-Bottcher<sup>33</sup> représentent des situations physiques limites, en ce sens que l'un minimise et l'autre maximise les interactions électrostatiques. Il est alors correct d'admettre que le comportement réel de la permittivité  $\epsilon_g(n)$  de l'émulsion se situerait entre les comportements prévus par ces deux modèles, et donc entre les expressions (I18) et (I26) pour le cas où  $n = 4$ .

#### 2.2.2.2 Permittivité statique d'un mélange binaire critique

Pour un mélange binaire ayant une composition critique  $X_c$  et se trouvant sous forme d'une seule phase homogène (donc  $T > T_c$ ), le modèle de sphères diélectriques plongées dans un continu et servant à évaluer sa permittivité  $\epsilon_g$  est en fait l'équivalent du modèle micellaire loin des conditions critiques.

Le comportement diélectrique de ces systèmes lorsque la température  $T$  approche la température critique  $T_c$  est évalué en considérant les propriétés diélectriques du modèle d'Oxtoby<sup>14</sup> avec sa hiérarchie d'association de micelles au voisinage du point critique.

Lorsque l'écart  $(T - T_c)$  diminue, des fluctuations de composition apparaissent au niveau de chaque micelle, donnant ainsi naissance aux amas micellaires, puis aux super-amas micellaires, et ainsi toute une hiérarchie d'association est couverte.

Pour tenir compte de cette idée, les auteurs<sup>13</sup> développent alors

la permittivité  $\epsilon_D$  de la phase dispersée en série de Taylor dans chaque micelle:

$$\epsilon_D = \epsilon_c + \left( \frac{\partial \epsilon}{\partial x} \right)_{x_c} \Delta x + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 \epsilon}{\partial x^2} \right)_{x_c} \Delta x^2 + \dots \quad (I27)$$

où  $\Delta x$  est la variation de composition dans chaque micelle. Ce développement est alors intégré aux expressions (I18) et (I26) de la permittivité  $\epsilon_E(n)$  du mélange ayant  $n$  micelles pour en déterminer le comportement au voisinage de la température critique.

Goulon et al<sup>13</sup> considèrent le cas où le mélange binaire contient 4 micelles formant la phase dispersée dont la fraction volumique  $\phi_D$  correspond à la composition critique  $x_c$ .

Selon le modèle électrostatique de Wagner<sup>32</sup>, la permittivité  $\epsilon_E(4)$  du mélange se déduit de l'expression générale (I18) avec  $n = 4$ .

$$\epsilon_E(4) = \epsilon_c + 3 \epsilon_c \sum_{i=1}^{n=4} \left\langle \frac{(\epsilon_D - \epsilon_c) \phi_D}{3 \epsilon_c + (\epsilon_D - \epsilon_c)} \right\rangle^i \quad (I28)$$

Dans (I28), le terme  $(\epsilon_D - \epsilon_c)$  est remplacé par son développement en série (I27) et le développement des différents termes  $A_i = 3 \epsilon_c \left\langle \frac{(\epsilon_D - \epsilon_c) \phi_D}{3 \epsilon_c + (\epsilon_D - \epsilon_c)} \right\rangle^i$  pour  $i = 1, 2, 3$  et 4 dans  $\epsilon(4)$ , donne :

Pour  $i = 1$

$$A_1 = 3 \epsilon_c \left\langle \frac{(\epsilon_D - \epsilon_c) \phi_D}{3 \epsilon_c + (\epsilon_D - \epsilon_c)} \right\rangle = \left\langle \frac{(\epsilon_D - \epsilon_c) \phi_D}{1 + (\epsilon_D - \epsilon_c) / 3 \epsilon_c} \right\rangle$$

en posant  $y = (\epsilon_D - \epsilon_c)$  et avec (I27)

$$A_1 = \left\langle y \phi_D \frac{1}{1 + y / 3 \epsilon_c} \right\rangle$$

Le terme  $A_1$  est alors développé en série

$$A_1 = \langle y \phi_D \rangle - \frac{1}{3\epsilon_c} \langle y^2 \phi_D \rangle + \frac{1}{9\epsilon_c^2} \langle y^3 \phi_D \rangle - \frac{1}{27\epsilon_c^3} \langle y^4 \phi_D \rangle \quad (I29)$$

Pour  $i = 2$

$$A_2 = 3\epsilon_c \left\langle \frac{(\epsilon_D - \epsilon_c) \phi_D}{3\epsilon_c + (\epsilon_D - \epsilon_c)} \right\rangle^2$$

avec  $y$  défini précédemment

$$A_2 = \frac{1}{3\epsilon_c} \left\langle \frac{y \phi_D}{1 + y/3\epsilon_c} \right\rangle^2$$

et avec le développement en série,  $A_2$  devient:

$$A_2 = \frac{1}{3\epsilon_c} \left\langle y \phi_D \left[ 1 - \frac{1}{3\epsilon_c} y + \frac{y^2}{9\epsilon_c^2} \right] \right\rangle^2$$

$$A_2 = \frac{1}{3\epsilon_c} \langle y \phi_D \rangle^2 + \frac{1}{27\epsilon_c^3} \langle y^2 \phi_D \rangle^2 - \frac{2}{9\epsilon_c^2} \langle y \phi_D \rangle \langle y^2 \phi_D \rangle + \frac{2}{27\epsilon_c^3} \langle y^3 \phi_D \rangle \langle y \phi_D \rangle \quad (I30)$$

Pour  $i = 3$

$$A_3 = 3\epsilon_c \left\langle \frac{(\epsilon_D - \epsilon_c) \phi_D}{3\epsilon_c + (\epsilon_D - \epsilon_c)} \right\rangle^3$$



$$\begin{aligned}
 A_3 &= \frac{1}{(3\varepsilon_c)^2} \left\langle \frac{y\phi_D}{1 + y/3\varepsilon_c} \right\rangle^3 \\
 A_3 &= \frac{1}{9\varepsilon_c^2} \left[ \langle y\phi_D \rangle - \frac{1}{3\varepsilon_c} \langle y^2\phi_D \rangle \right]^3 \\
 A_3 &= \frac{1}{9\varepsilon_c^2} \langle y\phi_D \rangle^3 - \frac{1}{9\varepsilon_c^3} \langle y\phi_D \rangle^2 \langle y^2\phi_D \rangle + \\
 &\quad + \frac{1}{27\varepsilon_c^4} \langle y\phi_D \rangle \langle y^2\phi_D \rangle^2 - \frac{1}{27\varepsilon_c^5} \langle y^2\phi_D \rangle^3 \quad (I31)
 \end{aligned}$$

Pour  $i = 4$

$$A_4 = 3\varepsilon_c \left\langle \frac{(\varepsilon_D - \varepsilon_c)\phi_D}{3\varepsilon_c + (\varepsilon_D - \varepsilon_c)} \right\rangle^4 = \frac{1}{(3\varepsilon_c)^3} \left\langle \frac{y\phi_D}{1 + y/3\varepsilon_c} \right\rangle^4$$

On trouve après le développement en série

$$A_4 = \frac{1}{27\varepsilon_c^3} \langle y\phi_D \rangle^4 \quad (I32)$$

D'après la définition (I28) de  $\varepsilon_E^{(4)}$  et les évaluations des  $A_i$  par (I29), (I30), (I31) et (I32), on obtient :

$$\begin{aligned}
\varepsilon_E(4) = & \varepsilon_c + \langle y \phi_D \rangle - \frac{1}{3\varepsilon_c} \langle y^2 \phi_D \rangle + \frac{1}{9\varepsilon_c^2} \langle y^3 \phi_D \rangle - \frac{1}{27\varepsilon_c^3} \langle y^4 \phi_D \rangle \\
& + \frac{1}{3\varepsilon_c} \langle y \phi_D \rangle^2 + \frac{1}{27\varepsilon_c^3} \langle y^2 \phi_D \rangle^2 - \frac{2}{9\varepsilon_c^2} \langle y \phi_D \rangle \langle y^2 \phi_D \rangle \\
& + \frac{2}{27\varepsilon_c^3} \langle y^3 \phi_D \rangle \langle y \phi_D \rangle + \frac{1}{9\varepsilon_c^2} \langle y \phi_D \rangle^3 - \frac{1}{9\varepsilon_c^3} \langle y \phi_D \rangle^2 \langle y^2 \phi_D \rangle \\
& + \frac{1}{27\varepsilon_c^4} \langle y \phi_D \rangle \langle y^2 \phi_D \rangle^2 - \frac{1}{27\varepsilon_c^5} \langle y^2 \phi_D \rangle^3 + \frac{1}{27\varepsilon_c^3} \langle y \phi_D \rangle^4
\end{aligned}
\tag{I33}$$

Les auteurs évaluent ensuite les moments  $\langle y^i \phi \rangle$  selon le développement (I27) et l'incorporent à l'expression (I33) de  $\varepsilon_E(4)$  en posant d'abord:

$$y = \varepsilon_D - \varepsilon_c = \varepsilon_c^{(1)} \Delta x + \frac{1}{2} \varepsilon_c^{(2)} \Delta x^2 + \frac{1}{6} \varepsilon_c^{(3)} \Delta x^3 + \dots$$

où

$$\varepsilon_c^{(n)} = \left( \frac{\partial^n \varepsilon}{\partial x^n} \right)_{x=x_c}$$

$$\bullet \langle y \phi_D \rangle = \left\langle \left[ \varepsilon_c^{(1)} \Delta x + \frac{1}{2} \varepsilon_c^{(2)} \Delta x^2 + \frac{1}{6} \varepsilon_c^{(3)} \Delta x^3 + \frac{1}{24} \varepsilon_c^{(4)} \Delta x^4 \right] \phi_D \right\rangle$$

$$\begin{aligned}
\langle y \phi_D \rangle = & \varepsilon_c^{(1)} \langle \phi_D \Delta x \rangle + \frac{1}{2} \varepsilon_c^{(2)} \langle \phi_D \Delta x^2 \rangle + \frac{1}{6} \varepsilon_c^{(3)} \langle \phi_D \Delta x^3 \rangle \\
& + \frac{1}{24} \varepsilon_c^{(4)} \langle \phi_D \Delta x^4 \rangle
\end{aligned}
\tag{I34}$$

$$\begin{aligned}
\bullet \langle y^2 \phi_D \rangle = & \varepsilon_c^{(1)2} \langle \phi_D \Delta x^2 \rangle + \varepsilon_c^{(1)} \varepsilon_c^{(2)} \langle \phi_D \Delta x^3 \rangle + \\
& + \frac{1}{4} \varepsilon_c^{(2)2} \langle \phi_D \Delta x^4 \rangle + \frac{\varepsilon_c^{(1)} \varepsilon_c^{(3)}}{3} \langle \phi_D \Delta x^4 \rangle
\end{aligned}
\tag{I35}$$

$$\bullet \langle y^3 \phi_D \rangle = \varepsilon_c^{(1)3} \langle \phi_D \Delta x^3 \rangle + \frac{3}{2} \varepsilon_c^{(1)2} \varepsilon_c^{(2)} \langle \phi_D \Delta x^4 \rangle \quad (I36)$$

$$\bullet \langle y^4 \phi_D \rangle = \varepsilon_c^{(1)4} \langle \phi_D \Delta x^4 \rangle \quad (I37)$$

En remplaçant dans (I33) les moments  $\langle y^i \phi \rangle$  par (I34), (I35), (I36) et (I37), la permittivité  $\varepsilon_E(n)$  d'un mélange ayant n micelles, peut s'écrire :

$$\begin{aligned} \varepsilon_E(n) = & \varepsilon_c + a_1 \langle \phi_D \Delta x \rangle + a_2 \langle \phi_D \Delta x^2 \rangle + \\ & + a_3 \langle \phi_D \Delta x^3 \rangle + a_4 \langle \phi_D \Delta x^4 \rangle + a_{II} \langle \phi_D \Delta x \rangle^2 + \\ & + a_{12} \langle \phi_D \Delta x \rangle \langle \phi_D \Delta x^2 \rangle + a_{III} \langle \phi_D \Delta x \rangle^3 + \\ & + a_{22} \langle \phi_D \Delta x^2 \rangle^2 + a_{13} \langle \phi_D \Delta x \rangle \langle \phi_D \Delta x^3 \rangle + \\ & + a_{II2} \langle \phi_D \Delta x \rangle^2 \langle \phi_D \Delta x^2 \rangle + a_{III} \langle \phi_D \Delta x \rangle^4 + \dots \quad (I38) \end{aligned}$$

où les coefficients  $a_{ijk}$  sont donnés dans le tableau 1.1 .

$a_1$	$\varepsilon_c^{(1)}$
$a_2$	$\frac{1}{2} \varepsilon_c^{(2)} - \frac{\varepsilon_c^{(1)2}}{3 \varepsilon_c}$
$a_3$	$\frac{1}{6} \varepsilon_c^{(3)} - \frac{\varepsilon_c^{(1)} \varepsilon_c^{(2)}}{3 \varepsilon_c} + \frac{\varepsilon_c^{(1)3}}{9 \varepsilon_c^2}$
$a_4$	$\frac{1}{24} \varepsilon_c^{(4)} - \frac{\varepsilon_c^{(2)2}}{12 \varepsilon_c} - \frac{\varepsilon_c^{(1)} \varepsilon_c^{(3)}}{9 \varepsilon_c} + \frac{\varepsilon_c^{(1)2} \varepsilon_c^{(2)}}{6 \varepsilon_c^2} - \frac{\varepsilon_c^{(1)4}}{27 \varepsilon_c^3}$
$a_{11}$	$\frac{\varepsilon_c^{(1)2}}{3 \varepsilon_c}$
$a_{12}$	$\frac{\varepsilon_c^{(1)} \varepsilon_c^{(2)}}{3 \varepsilon_c} - \frac{2 \varepsilon_c^{(1)3}}{9 \varepsilon_c^2}$
$a_{111}$	$\frac{\varepsilon_c^{(1)3}}{9 \varepsilon_c^2}$
$a_{22}$	$\frac{\varepsilon_c^{(2)2}}{12 \varepsilon_c} + \frac{\varepsilon_c^{(1)4}}{27 \varepsilon_c^3} - \frac{\varepsilon_c^{(1)2} \varepsilon_c^{(2)}}{9 \varepsilon_c^2}$
$a_{13}$	$\frac{\varepsilon_c^{(1)} \varepsilon_c^{(3)}}{9 \varepsilon_c} - \frac{2}{9 \varepsilon_c^2} \varepsilon_c^{(1)2} \varepsilon_c^{(2)} + \frac{2 \varepsilon_c^{(1)4}}{27 \varepsilon_c^3}$
$a_{112}$	$\frac{\varepsilon_c^{(1)2} \varepsilon_c^{(2)}}{6 \varepsilon_c^2} - \frac{\varepsilon_c^{(1)4}}{9 \varepsilon_c^3}$
$a_{1111}$	$\frac{\varepsilon_c^{(1)4}}{27 \varepsilon_c^3}$

Tableau 1.1

Coefficients de l'expansion de  $\varepsilon_{\varepsilon}(\eta)$ . Modèle de Wagner.

Les auteurs<sup>13</sup> appliquent le même traitement en incorporant le développement en série de  $y = (\epsilon_D - \epsilon_c)$  dans l'expression (I26) donnant la permittivité  $\epsilon_\infty(4)$  du mélange contenant 4 micelles en phase dispersée et calculée selon le modèle électrostatique d'Onsager-Böttcher<sup>33</sup>.

Dans (I26), les expansions de  $\left\langle \frac{(\epsilon_D - \epsilon_c) \phi_D}{\epsilon_D + 2\epsilon_c} \right\rangle^j$  pour  $j = 1, 2, 3$  et 4 ont été déjà effectuées en (I29), (I30), (I31) et (I32) et ce, à un facteur constant près.

Il reste à déterminer  $A'_1 = \left\langle \frac{(\epsilon_D - \epsilon_c) \phi_D}{(\epsilon_D + 2\epsilon_c)^2} \right\rangle$  pour  $i = 1, 2$  et 3, puis

$$A''_1 = \left\langle \frac{(\epsilon_D - \epsilon_c) \phi_D}{(\epsilon_D + 2\epsilon_c)^3} \right\rangle \quad \text{et} \quad A'''_1 = \left\langle \frac{(\epsilon_D - \epsilon_c) \phi_D}{(\epsilon_D + 2\epsilon_c)^4} \right\rangle$$

en fonction des moments  $\langle y^R \phi_D \rangle$

$$\bullet \quad A'_1 = \left\langle \frac{(\epsilon_D - \epsilon_c) \phi_D}{(\epsilon_D + 2\epsilon_c)^2} \right\rangle \quad (\text{I39})$$

$$A'_1 = \frac{1}{9\epsilon_c^2} \left\langle \frac{(\epsilon_D - \epsilon_c) \phi_D}{\left[1 + (\epsilon_D - \epsilon_c)/3\epsilon_c\right]^2} \right\rangle$$

$$A'_1 = \frac{1}{9\epsilon_c^2} \left\langle y \phi_D \frac{1}{\left[1 + y/3\epsilon_c\right]^2} \right\rangle$$

le facteur  $\left[1 + \frac{y}{3\varepsilon_c}\right]^{-2}$  est développé en série

$$A'_1 = \frac{1}{9\varepsilon_c^2} \left\langle y \phi_D \left[ 1 - \frac{2y}{3\varepsilon_c} + 3 \frac{y^2}{9\varepsilon_c^2} - 4 \frac{y^3}{27\varepsilon_c^3} \right] \right\rangle$$

$$A'_1 = \frac{1}{9\varepsilon_c^2} \langle y \phi_D \rangle - \frac{2}{27\varepsilon_c^3} \langle y^2 \phi_D \rangle + \frac{1}{27\varepsilon_c^4} \langle y^3 \phi_D \rangle - \frac{4}{243\varepsilon_c^5} \langle y^4 \phi_D \rangle \quad (\text{I40})$$

$$\bullet A'_2 = \left\langle \frac{(\varepsilon_D - \varepsilon_c) \phi_D}{(\varepsilon_D + 2\varepsilon_c)^2} \right\rangle^2 = \frac{1}{81\varepsilon_c^4} \left\langle \frac{y \phi_D}{\left[1 + y/3\varepsilon_c\right]^2} \right\rangle^2$$

$$A'_2 = \frac{1}{81\varepsilon_c^4} \left[ \langle y \phi_D \rangle^2 + \frac{4}{9\varepsilon_c^2} \langle y^2 \phi_D \rangle^2 - \frac{4}{3\varepsilon_c} \langle y \phi_D \rangle \langle y^2 \phi_D \rangle \right] \quad (\text{I41})$$

$$\bullet A'_3 = \left\langle \frac{(\varepsilon_D - \varepsilon_c) \phi_D}{(\varepsilon_D + 2\varepsilon_c)^2} \right\rangle^3 = \frac{1}{729\varepsilon_c^6} \left\langle \frac{y \phi_D}{\left[1 + y/3\varepsilon_c\right]^2} \right\rangle^3$$

$$A'_3 = \frac{1}{729\varepsilon_c^6} \langle y \phi_D \rangle^3 \quad (\text{I42})$$

$$\bullet A''_1 = \left\langle \frac{(\epsilon_D - \epsilon_c) \phi_D}{(\epsilon_D + 2\epsilon_c)^3} \right\rangle = \frac{1}{27\epsilon_c^3} \left\langle \frac{y \phi_D}{[1 + y/3\epsilon_c]^3} \right\rangle$$

Développement de  $\left[1 + \frac{y}{3\epsilon_c}\right]^{-3}$  en série de puissances ,

$$A''_1 = \frac{1}{27\epsilon_c^3} \left\langle y \phi_D \left[ 1 - 3 \frac{y}{3\epsilon_c} + 6 \frac{y^2}{9\epsilon_c^2} \right] \right\rangle$$

$$A''_1 = \frac{1}{27\epsilon_c^3} \left[ \langle y \phi_D \rangle - \frac{1}{\epsilon_c} \langle y^2 \phi_D \rangle + \frac{2}{3\epsilon_c^2} \langle y^3 \phi_D \rangle \right]$$

(I43)

$$\bullet A'''_1 = \left\langle \frac{(\epsilon_D - \epsilon_c) \phi_D}{(\epsilon_D + 2\epsilon_c)^4} \right\rangle = \frac{1}{81\epsilon_c^4} \left\langle \frac{y \phi_D}{[1 + y/3\epsilon_c]^4} \right\rangle$$

$$A'''_1 = \frac{1}{81\epsilon_c^4} \left[ \langle y \phi_D \rangle - \frac{4}{3\epsilon_c} \langle y^2 \phi_D \rangle \right] \quad (I44)$$

Dans les termes  $A'_i$  pour  $i = 1, 2, 3$ ;  $A''_1$  et  $A'''_1$ , de même que pour  $A'_i$ ,  $i = 1, 2, 3$  et 4 ; les moments  $\langle y^i \phi \rangle$  sont remplacés par leurs expressions (I34), (I35), (I36) et (I37) puis intégrés à l'expression de  $\epsilon_E(y)$  donnée par (I26) :

Pour un mélange binaire contenant  $n$  micelles formant la phase dispersée, la permittivité statique  $\epsilon_E(n)$  selon le modèle d'Onsager-Bottcher<sup>33</sup> peut alors s'écrire sous la forme :

$$\begin{aligned} \epsilon_E(n) = & \epsilon_c + b_1 \langle \phi_D \Delta x \rangle + b_2 \langle \phi_D \Delta x^2 \rangle + b_3 \langle \phi_D \Delta x^3 \rangle + b_4 \langle \phi_D \Delta x^4 \rangle \\ & + b_{11} \langle \phi_D \Delta x \rangle^2 + b_{12} \langle \phi_D \Delta x \rangle \langle \phi_D \Delta x^2 \rangle + b_{111} \langle \phi_D \Delta x \rangle^3 + \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & b_{22} \langle \phi_D \Delta x^2 \rangle^2 + b_{11} \langle \phi_D \Delta x \rangle \langle \phi_D \Delta x^3 \rangle + b_{112} \langle \phi_D \Delta x \rangle^2 \langle \phi_D \Delta x^2 \rangle \\
 & + b_{1111} \langle \phi_D \Delta x \rangle^4 + \dots
 \end{aligned}
 \tag{I46}$$

où les coefficients  $b_{ijk}$  sont donnés dans le tableau 1.2 .

$b_1$	$\varepsilon_c^{(1)}$
$b_2$	$\frac{1}{2} \varepsilon_c^{(2)} - \frac{\varepsilon_c^{(1)2}}{3 \varepsilon_c}$
$b_3$	$\frac{1}{6} \varepsilon_c^{(3)} - \frac{\varepsilon_c^{(1)} \varepsilon_c^{(2)}}{3 \varepsilon_c} + \frac{\varepsilon_c^{(1)3}}{9 \varepsilon_c^2}$
$b_4$	$\frac{1}{24} \varepsilon_c^{(4)} - \frac{1}{3 \varepsilon_c} \left[ \frac{\varepsilon_c^{(2)2}}{4} + \frac{\varepsilon_c^{(1)} \varepsilon_c^{(3)}}{3} \right] - \frac{\varepsilon_c^{(1)4}}{27 \varepsilon_c^3} + \frac{\varepsilon_c^{(1)2} \varepsilon_c^{(2)}}{6 \varepsilon_c^2}$
$b_{11}$	$\frac{\varepsilon_c^{(1)2}}{3 \varepsilon_c}$
$b_{12}$	$\frac{\varepsilon_c^{(1)} \varepsilon_c^{(2)}}{3 \varepsilon_c}$
$b_{111}$	$-\frac{\varepsilon_c^{(1)3}}{9 \varepsilon_c^2}$
$b_{22}$	$\frac{\varepsilon_c^{(2)2}}{12 \varepsilon_c} - \frac{\varepsilon_c^{(1)4}}{27 \varepsilon_c^3}$
$b_{13}$	$\frac{\varepsilon_c^{(1)} \varepsilon_c^{(3)}}{9 \varepsilon_c} - \frac{2 \varepsilon_c^{(1)4}}{27 \varepsilon_c^3}$
$b_{112}$	$-\frac{\varepsilon_c^{(2)} \varepsilon_c^{(1)2}}{6 \varepsilon_c^2} + \frac{5 \varepsilon_c^{(1)4}}{27 \varepsilon_c^3}$
$b_{1111}$	$-\frac{\varepsilon_c^{(1)4}}{27 \varepsilon_c^3}$

Tableau 1.2

Coefficients de l'expansion  $\varepsilon_E(n)$ . Modèle d'Onsager-Bottcher.



Les tableaux (1.1) et (1.2) explicitant les coefficients  $a_{ijk}$  et  $b_{ijk}$  de la permittivité  $\epsilon_E(n)$ , indiquent que les différences entre les modèles électrostatiques de Wagner et d'Onsager-Bottcher se répercutent uniquement au niveau des contributions mixtes de 2e et de 3e ordre. Les coefficients  $a_j$  et  $b_j$  étant identiques, ils sont alors indépendants du modèle choisi.

De plus, certaines relations entre coefficients sont identiques pour les 2 modèles, dont:

$$\bullet \quad a_2 + a_{11} = b_2 + b_{11} = \frac{1}{2} \epsilon_c^{(2)} \quad (I47)$$

$$\bullet \quad a_3 + a_{12} + a_{111} = b_3 + b_{12} + b_{111} = \frac{1}{6} \epsilon_c^{(3)} \quad (I48)$$

$$\bullet \quad a_4 + a_{22} + a_{13} + a_{112} + a_{1111} = b_4 + b_{22} + b_{13} + b_{112} + b_{1111} = \frac{\epsilon_c^{(4)}}{24} \quad (I49)$$

Les 2 formulations (I39) et (I46) de  $\epsilon_E(n)$ , selon les 2 modèles sont évaluées en fonction des moments  $\langle \phi_D \Delta x^i \rangle$ . Les fonctions (I1) et (I2) caractérisant le modèle micellaire, permettent de calculer ces moments.

Dans un premier temps, les moments  $\langle \phi(\Delta x)^n \rangle$  sont évalués selon les moyennes des fluctuations de composition  $\langle (X - X_A)^n \rangle$  où  $X_A$  est la composition moyenne. Ensuite, les moyennes  $\langle (X - X_A)^n \rangle$  sont reliées au comportement d'autres propriétés physiques au point critique.

D'après l'introduction de la moyenne (I11), le produit  $\phi_D(l) \times \Delta x(l)$  est intégré sur toutes les dimensions linéaires  $l$  des micelles.  $\Delta x(l)$  est la variation de composition dans une micelle et  $\phi_D(l)$  est la fraction volumique des micelles; le produit  $(\phi \Delta x)$  est donc la variation de composition  $X$  par rapport à la composition critique  $X_c$  dans tout le système physique.

$$\bullet \quad \langle \phi_D \Delta x \rangle = \langle x - x_c \rangle = \langle x \rangle - x_c$$

or ,  $\langle x \rangle = x_A$  : composition moyenne

$$\langle \phi_D \Delta x \rangle = x_A - x_c \quad (I50)$$

$$\begin{aligned} \bullet \quad \langle \phi_D \Delta x^2 \rangle &= \langle (x - x_c)^2 \rangle = \langle [(x - x_A) + (x_A - x_c)]^2 \rangle \\ &= \langle (x - x_A)^2 \rangle + (x_A - x_c)^2 + 2 \langle (x - x_A)(x_A - x_c) \rangle \end{aligned}$$

mais  $\langle (x - x_A)(x_A - x_c) \rangle = (x_A - x_c) \langle (x - x_A) \rangle$

$$= (x_A - x_c) (\langle x \rangle - x_A) = 0$$

$$\langle \phi_D \Delta x^2 \rangle = \langle (x - x_A)^2 \rangle + (x_A - x_c)^2 \quad (I51)$$

$$\bullet \quad \langle \phi_D \Delta x^3 \rangle = \langle (x - x_c)^3 \rangle = \langle [(x - x_A) + (x_A - x_c)]^3 \rangle$$

$$\begin{aligned} \langle \phi_D \Delta x^3 \rangle &= \langle (x - x_A)^3 \rangle + 3(x_A - x_c) \langle (x - x_A)^2 \rangle + \\ &\quad + (x_A - x_c)^3 \end{aligned} \quad (I52)$$

$$\begin{aligned}
 \bullet \quad \langle \phi_D \Delta x^4 \rangle &= \langle (X - X_A)^4 \rangle + 4 (X_A - X_C) \langle (X - X_A)^3 \rangle \\
 &+ 6 (X_A - X_C)^2 \langle (X - X_A)^2 \rangle + (X_A - X_C)^4 \quad (I53)
 \end{aligned}$$

Dans le présent travail, nous nous intéressons plus particulièrement au comportement de  $\xi_{\epsilon}(n)$  d'un mélange binaire ayant une composition critique en fonction de la température lors de la démixtion. Selon l'isochore critique, le terme  $(X_A - X_C)$  est nul (il n'y a pas de variation de composition dans le système physique total).

Les moments  $\langle \phi_D \Delta x^n \rangle$  donnés par (I50), (I51), (I52) et (I53) deviennent:

$$\bullet \quad \langle \phi_D \Delta x \rangle = 0 \quad (I54)$$

$$\bullet \quad \langle \phi_D \Delta x^2 \rangle = \langle (X - X_A)^2 \rangle \quad (I55)$$

$$\bullet \quad \langle \phi_D \Delta x^3 \rangle = \langle (X - X_A)^3 \rangle \quad (I56)$$

$$\bullet \quad \langle \phi_D \Delta x^4 \rangle = \langle (X - X_A)^4 \rangle \quad (I57)$$

Le calcul direct des moyennes des fluctuations de composition  $\langle (X - X_A)^n \rangle$  n'est possible que si la fonction homogène  $P(\ell/\xi)$ , intervenant dans la fonction  $N(\ell, \xi)$  caractérisant le modèle micellaire, est spécifiée.

Les auteurs<sup>13</sup> se basent sur le fait que les singularités apparaissant dans le comportement des grandeurs physiques au point critique, sont dues aux micelles les plus petites et dont les dimensions linéaires

$\ell$  sont proches de la limite inférieure  $\ell_c$  qui est la distance intermoléculaire. Ceci peut être apprécié en calculant  $\langle (\phi \Delta x^n) \rangle$  dans le cas où la fonction  $f(r/\ell)$  est spécifiée dans l'expression (I2).

Pour des raisons de simplicité ; on peut prendre :

$$f(r/\ell) = \begin{cases} 1 & r/\ell < 1 \\ 0 & r/\ell > 1 \end{cases} \quad (\text{I58})$$

L'expression (I2) et la condition (I58) , donnent :

$$\Delta x^n = \sigma^n A^n \ell^{-\frac{n}{2}(d-2+\eta)}$$

et avec (I1) ,

$$\langle \phi \Delta x^n \rangle \simeq \int_{\ell_c}^{\infty} \left[ \sigma^n A^n \ell^{-\frac{n}{2}(d-2+\eta)} \right] \left[ B h\left(\frac{\ell}{\xi}\right) \ell^{-(d+1)} \right] V d\ell$$

où V: volume total

$$\langle \phi \Delta x^n \rangle \simeq A' \int_{\ell_c}^{\infty} \ell^{-1} \ell^{-\frac{n}{2}(d-2+\eta)} h\left(\frac{\ell}{\xi}\right) d\ell \quad (\text{I59})$$

Comme la fonction  $h(\ell/\xi)$  décroît exponentiellement lorsque son argument augmente (hypothèse de départ pour définir le modèle), les singularités dans l'expression (I59) ne peuvent provenir que de la limite inférieure  $\ell = \ell_c$ .

La fonction  $h(\ell/\xi)$  est alors développée en série pour les petites valeurs de son argument:

$$h(\ell/\xi) \simeq 1 + C \left(\ell/\xi\right)^{\nu} + \dots \quad (\text{I60})$$

où  $\nu$  est un nouvel indice qui peut être relié à l'exposant critique  $\alpha$  de la chaleur spécifique  $C_v$  au point critique en évaluant explicitement

$$\langle (X - X_A)^2 \rangle.$$

Pour cela, on a d'après les résultats thermodynamiques:

$$U_{int} \simeq \langle (X - X_A)^2 \rangle$$

$U_{int}$ : est l'énergie interne.

D'après (I59) et l'expansion (I60)

$$\langle (X - X_A)^2 \rangle \simeq \int_{t_c}^{\infty} t^{-(d-1+\eta)} \left[ 1 + C \left( \frac{t}{\xi} \right)^{\nu} \right] dt \quad (I61)$$

L'intégration se faisant sur  $t$ , on peut écrire:

$$\langle (X - X_A)^2 \rangle \simeq \xi^{-\nu}$$

La chaleur spécifique  $C_v$  à volume constant est définie par:

$$C_v = \left( \frac{\partial U_{int}}{\partial T} \right)_v \quad (I62)$$

Au point critique, le comportement de  $C_v$  sera:

$$C_v \simeq \left[ \frac{\partial}{\partial T} (\xi^{-\nu}) \right]_v \quad (I63)$$

avec l'expression (I3),

$$\begin{aligned} C_v &\simeq \left[ \frac{\partial}{\partial T} (\xi_0 t^{-\nu})^{-\nu} \right]_v \\ C_v &\simeq \left[ \frac{\partial}{\partial T} \left\{ \xi_0^{-\nu} \left( \frac{T - T_c}{T_c} \right)^{\nu\nu} \right\} \right]_v \\ C_v &\simeq \left( \frac{T - T_c}{T_c} \right)^{\nu\nu-1} = t^{\nu\nu-1} \end{aligned} \quad (I64)$$

mais la forme asymptotique de  $C_v$  au point critique définie par la loi de puissance de l'exposant critique  $\alpha$ <sup>16</sup> étant :

$$C_v \simeq t^{-\alpha} \quad (I65)$$

la comparaison entre les formes équivalentes (I64) et (I65) donne :

$$\nu = \frac{1-\alpha}{\gamma} \quad (I66)$$

Par le biais de  $C_v$ , l'indice  $\nu$  dans l'expansion (I60) de  $h(\ell/\xi)$  est relié à l'exposant critique  $\alpha$ . C'est cette dernière propriété et l'expansion (I60) de  $h(\ell/\xi)$  qui permet aux auteurs<sup>13</sup> de calculer, et ce pour tout entier  $n$  supérieur à 2, les termes  $\langle (X - X_A)^n \rangle$  :

$$\langle (X - X_A)^n \rangle \simeq \int_{\ell_c}^{\infty} \tau^n A^n \ell^{-\frac{n}{2}(d+n-2)} \ell^{-1} \left[ 1 + C \left( \frac{\ell}{\xi} \right)^{\frac{1-\alpha}{\nu}} \right] d\ell$$

et donc :

$$\langle (X - X_A)^n \rangle \simeq A_n \xi^{-\left(\frac{1-\alpha}{\nu}\right)} + B_n \quad (I67)$$

et avec la forme (I3) de  $\xi$  au point critique.

$$\langle (X - X_A)^n \rangle \simeq A_n t^{(1-\alpha)} + B_n \quad (I68)$$

où  $B_n$  est la partie analytique à  $T_c$  et  $A_n$  une constante.

Avec cette forme (I68), l'évaluation complète de la permittivité  $\epsilon_E(n)$  au voisinage de la température critique  $T_c$  devient possible.

On remplace d'abord, dans les formulations (I39) et (I46) de  $\epsilon_E(n)$  selon les modèles de Wagner et d'Onsager-Böttcher, les moments  $\langle \phi \Delta x^n \rangle$  par leurs équivalents données par (I54), (I55), (I56) et (I57) et calculés le long de l'isochore critique, avant d'introduire l'expression (I68).

Les 2 formulations de  $\epsilon_E(n)$  sont de la même forme et seuls leurs coefficients de 2e et de 3e ordre sont différents. Avec les relations (I54), (I55), (I56) et (I57), la permittivité  $\epsilon_E(n)$  du mélange binaire le long de l'isochore critique s'écrit :

$$\epsilon_E(n) = \epsilon_c + c_2 \langle (X - X_A)^2 \rangle + c_3 \langle (X - X_A)^3 \rangle + c_4 \langle (X - X_A)^4 \rangle + c_{22} \langle (X - X_A)^2 \rangle^2 \quad (I69)$$

où  $c_{ij} = a_{ij}$  pour le modèle de Wagner (Tableau I.1) et  $c_{ij} = b_{ij}$  pour le modèle d'Onsager-Bottcher (Tableau I.2).

Dans (I69), on introduit la forme (I68) de  $\langle (X - X_A)^n \rangle$  au point critique :

$$\epsilon_E(n) = \epsilon_c + (c_2 A_2 + c_3 A_3 + c_4 A_4) t^{(1-\alpha)} + c_{22} A_2^2 t^{2(1-\alpha)} \quad (I70)$$

en posant :

$$C_1 = c_2 A_2 + c_3 A_3 + c_4 A_4$$

$$C_2 = c_{22} A_2^2$$

La permittivité  $\epsilon_E(n)$  le long de l'isochore critique, au voisinage de  $T_c$  devient :

$$\epsilon_E(n) = \epsilon_c + C_1 t^{(1-\alpha)} + C_2 t^{2(1-\alpha)} \quad (I71)$$

Le terme dominant lorsque le système approche de son point critique est

$C_1 t^{(1-\alpha)}$  ; le comportement asymptotique de  $\epsilon_E(n)$  au voisinage de  $T_c$  sera :

$$\epsilon_E(n) = \epsilon_c + C_1 t^{(1-\alpha)} \quad (I72)$$

L'exposant critique  $\alpha$  de la chaleur spécifique est évalué à  $\alpha = 0.1098$  par la théorie des champs<sup>34</sup> et à  $\alpha = 0.125$  par l'expansion en séries dans le modèle Ising tridimensionnel<sup>35</sup>. Cette approche qui combine le modèle phénoménologique d'Oxtoby<sup>14,15</sup> aux modèles électrostatiques ne prédit pas de

termes correctifs pour l'expansion hors de la région asymptotique<sup>36,37</sup>

(correction to scaling). Ceci est peut-être dû à la supposition de l'analyticité de  $B_n$  dans la forme proposée pour  $\langle (X - X_A)^n \rangle$  ( q. I68).



## CHAPITRE II

### ETUDE EXPERIMENTALE

Nous étudions le comportement de la permittivité statique d'un mélange binaire polaire-non polaire le long de l'isochore critique; c'est-à-dire en fonction de la température  $T$  supérieure à la température critique  $T_c$  et ce, lorsque la composition du mélange est critique. Cependant d'autres paramètres tels la fréquence  $f$  et la hauteur  $h$  où la mesure de la permittivité est prise, peuvent avoir des influences sur l'évolution de la permittivité statique  $\epsilon$  du mélange lorsque ce dernier approche de son point critique.

Dans cette recherche , nous étudions les effets de ces 3 paramètres ( température  $T$ , fréquence  $f$  et hauteur  $h$  ) sur le comportement de  $\epsilon$  du mélange polaire-non polaire ayant la composition critique.

L'étude de  $\epsilon$  en fonction de la fréquence permet de définir les différentes régions de dépendance fréquentielle ( polarisation des électrodes aux basses fréquences et polarisation interfaciale due aux impuretés ioniques qui est en général observée aux fréquences moyennes ) ; alors que celle de  $\epsilon$  en fonction de la hauteur est susceptible de donner des informations sur l'existence de gradients de composition dans le mélange lorsqu'il approche son point critique. La dépendance en température de la permittivité statique ( donc définie à

l'extérieur des régions de polarisation des électrodes et de polarisation interfaciale ) est comparée aux expressions théoriques de Stell et Hoyer<sup>11</sup> et de Goulon et al<sup>13</sup> afin de déduire l'exposant critique  $\theta$ .

Dans ce qui suit, nous présentons successivement le montage expérimental, la préparation des composants du mélange binaire à étudier et la procédure expérimentale que nous avons adoptée.

## 1 - MONTAGE EXPERIMENTAL

### 1.1 DESCRIPTION DU MONTAGE

Le montage expérimental est constitué de 4 parties: la cellule de mesures diélectriques, le bain à température contrôlée, le thermomètre de précision et le système de mesures diélectriques.

La cellule est semi-immersée dans le bain dont la température est contrôlée par un agencement d'un circulateur-contrôleur constituant la source froide et d'un contrôleur de précision. La boîte de connections de la cellule est reliée par 2 fils coaxiaux au pont de capacitances qui, avec un détecteur et un oscillateur, constituent le système de mesures diélectriques. La température du bain, et donc de la cellule, est affichée par un thermomètre numérique.

Le dispositif expérimental est donné dans la figure 2.1 .

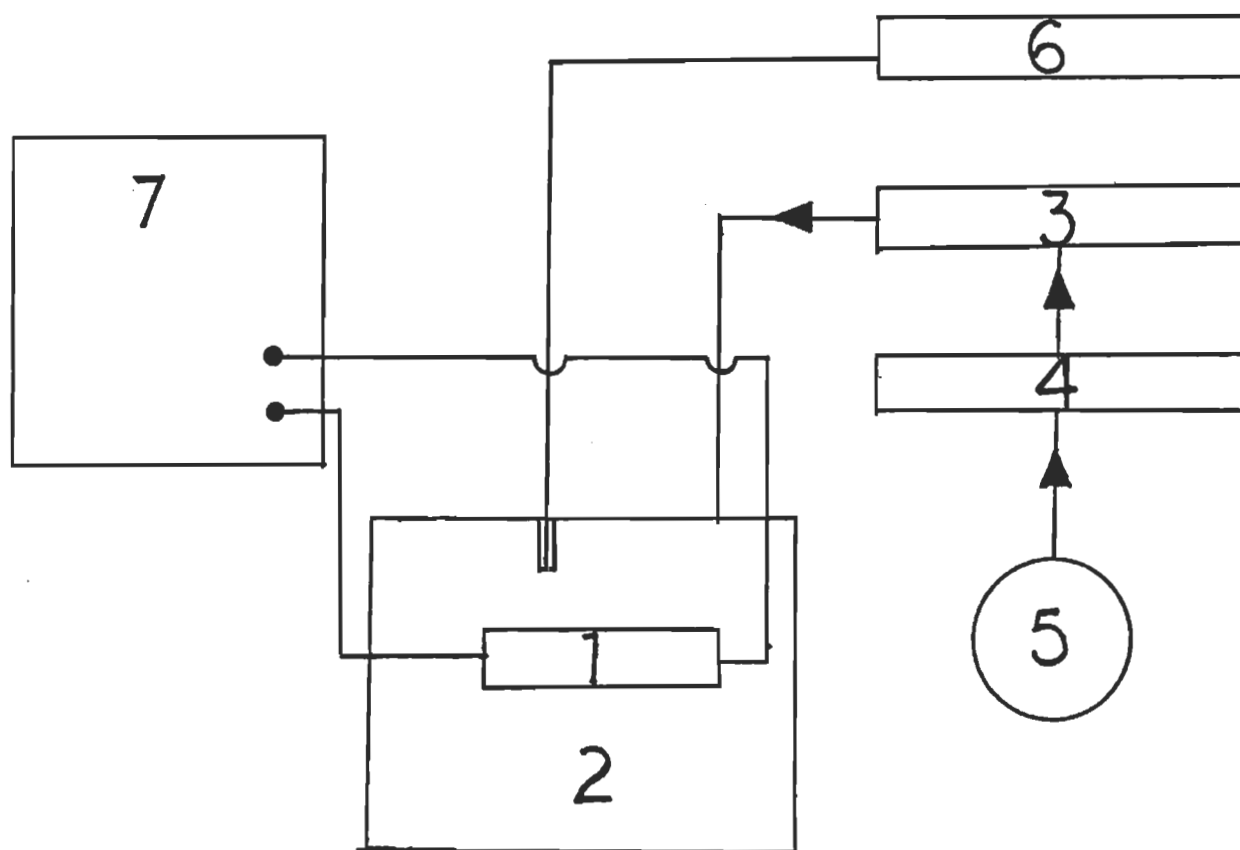


Figure 2.1

Dispositif expérimental.

- 1 - Cellule de mesures
- 2 - Bain à température contrôlée
- 3 - Thermo-contrôleur de précision
- 4 - Circulateur-contrôleur
- 5 - Source froide
- 6 - Thermomètre de précision
- 7 - Pont de capacitances

## 1.2 DESCRIPTION DES COMPOSANTS DU DISPOSITIF EXPERIMENTAL

### 1.2.1 LA CELLULE DE MESURES

#### 1. DESCRIPTION

La cellule a été construite selon nos spécifications à l'atelier de mécanique de l'UQTR. Elle est en acier inoxydable avec les joints d'étanchéité en "Teflon" et les isolants électriques en "Mylar".

La figure 2.2 en donne une coupe en long.

La cellule est constituée d'une enceinte (1) (qui contiendra le mélange diélectrique à étudier), fermée par le couvercle (2) au moyen de 8 boulons (3). L'anneau en "Teflon" (4) est le joint d'étanchéité. Sur (2) est fixé un agencement de 12 condensateurs verticaux (5) par l'intermédiaire du support (6). L'ensemble des condensateurs (5) est constitué d'un cylindre central (7) de diamètre  $\phi_i = 15.0$  mm formant l'électrode L et de 12 plaques en anneaux (8) de diamètre intérieur identique  $\phi_e = 17.0$  mm dont les épaisseurs forment les 12 électrodes H. Les électrodes H ont des épaisseurs identiques de 1 mm. Elles sont isolées électriquement les unes des autres par des plaques de "Mylar" de 0.2 mm d'épaisseur.

La figure 2.3 montre une électrode H.

Les 12 électrodes H, ainsi que l'électrode L sont fixées au support (6) au moyen de 13 vis spéciales. Chaque vis n'est en contact qu'avec une seule électrode. L'extrémité filetée de la vis adhère à la partie supérieure du support (6) constituée d'un disque isolant en "Teflon" pour la fixation des électrodes. Sur les extrémités filetées des 13 vis de fixation, sont soudées les extrémités de 13 fils électriques basse-tension qui aboutissent à la boîte de connections (9) par 4 tubes (10) remplis d'époxy. Ceci permet de relier chaque contacteur de la boîte de connecti-

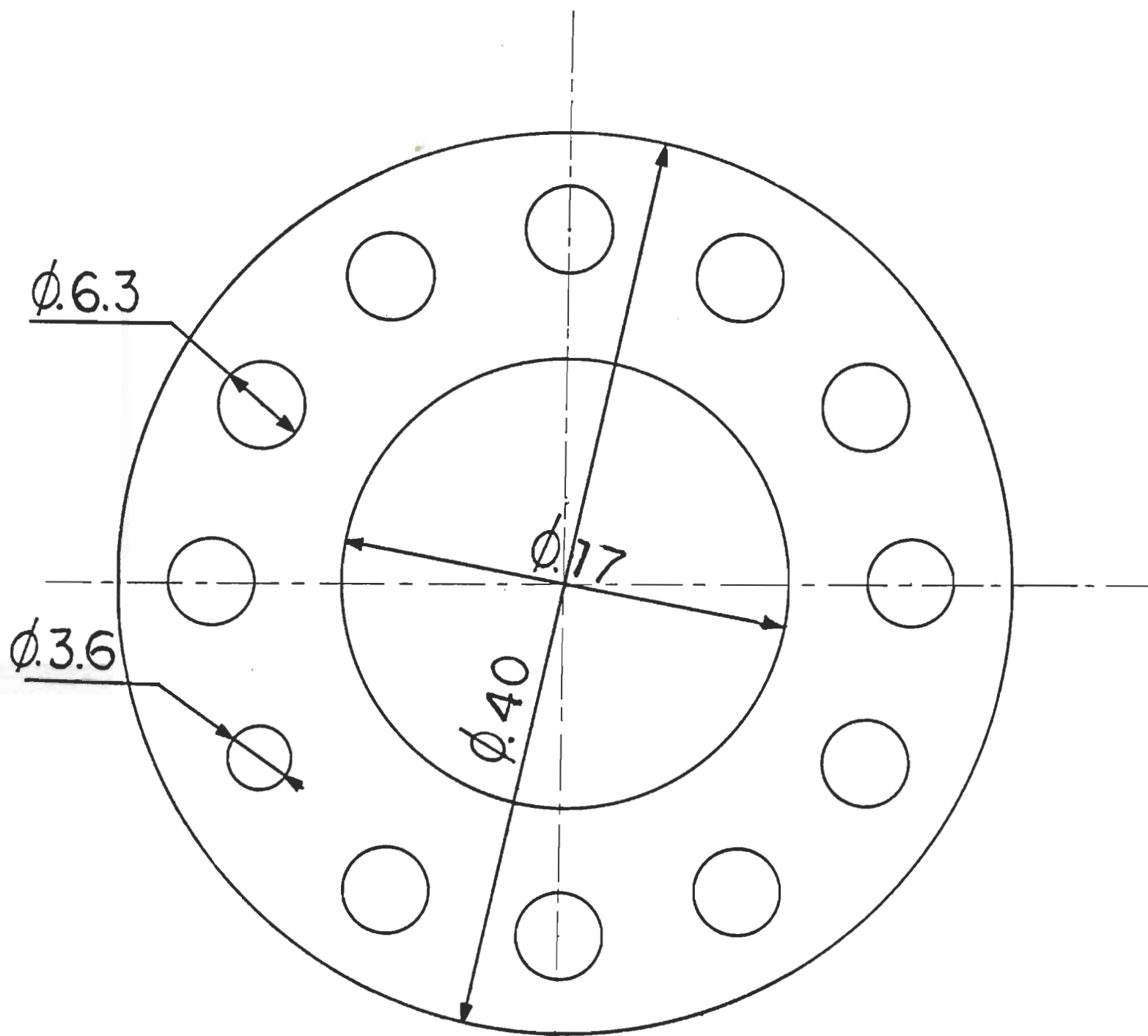


Figure 2.3

Détails d'une électrode H ( les cotes sont en millimètres )

ons ⑨ (elle en contient 13) à une seule électrode (contact électrique individuel pour chaque électrode).

## 2. UTILISATION DE LA CELLULE POUR LES MESURES DIELECTRIQUES

Les 12 condensateurs formés par l'électrode centrale L et les 12 plaques-électrodes H sont montés en parallèle, permettant la mesure de la capacité de chaque condensateur (i.e. à différents niveaux de hauteur), et de la capacité de l'ensemble des condensateurs. La boîte de connexions ⑨ comporte 2 connecteurs coaxiaux à ses extrémités permettant de relier les électrodes des condensateurs aux 2 entrées du système de mesures diélectriques.

Pour mesurer la capacité du 6<sup>eme</sup> condensateur par exemple, on enclenche les contacteurs correspondant à la 6<sup>eme</sup> électrode H et à l'électrode centrale L, les autres contacteurs étant ouverts (les électrodes leur correspondant sont mises à la terre). La figure 2.4 en donne une illustration.

Pour mesurer la capacité de l'ensemble, on enclenche tous les contacteurs sauf ceux correspondant aux 2 condensateurs situés aux 2 extrémités de l'agencement. Les électrodes leur correspondant agissent comme électrodes protectrices.

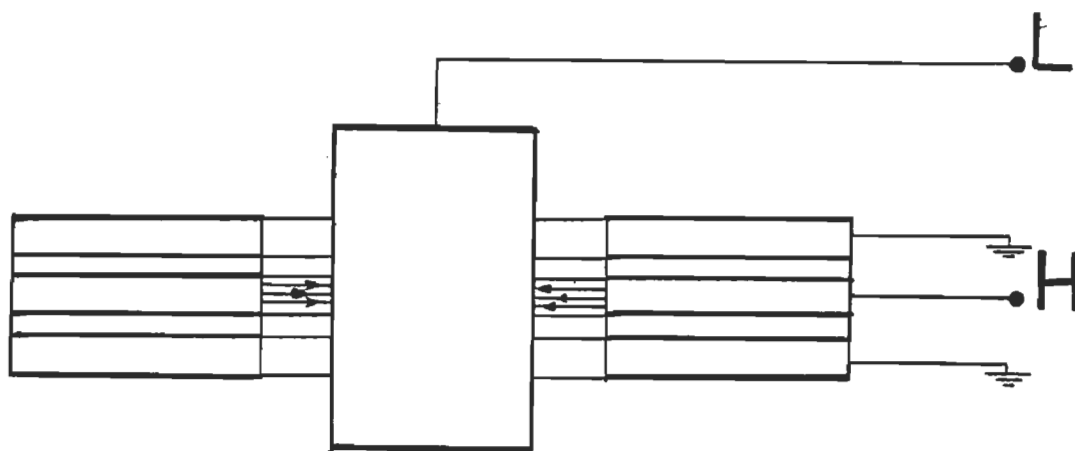


Figure 2.4 : Principe de fonctionnement des électrodes

### 1.2.2 BAIN A TEMPERATURE CONTROLEE

Le bain, de forme parallélépipédique a une capacité de 100 litres. Il comporte à mi-hauteur sur le côté, un élément chauffant-refroidissant en forme de serpentín entourant les 2 hélices d'un agitateur dont le moteur est solidement fixé sur la partie supérieure du bain. L'élément chauffant-refroidissant est relié à un contrôleur de température précis (TRONAC modèle 40) dont la sonde plonge dans le bain. La source froide du système est constituée du réservoir d'un circulateur-contrôleur (HAAKE modèle FE). L'eau dans le réservoir du circulateur ayant une température contrôlée à  $0.04^{\circ}\text{K}$ , agit comme refroidissant pour le bain dont la température est alors ajustée à  $0.001^{\circ}\text{K}/12$  heures par le contrôleur de température. L'eau de refroidissement dans le réservoir est actionnée de façon continue dans le serpentín par une pompe, et ne se mélange pas à l'eau du bain thermostaté (les échanges thermiques se faisant à travers les parois de l'élément chauffant-refroidissant). Cependant, à la longue, un échauffement apparaît dans le réservoir du circulateur; il est alors nécessaire de le brancher à une source de circulation courante d'eau permettant alors un meilleur contrôle de la température du réservoir.

En maintenant la température de la source froide (réservoir du circulateur) à une limite de  $10^{\circ}\text{K}$  en-dessous de la température d'opération et en ajustant adéquatement les contrôles "Response" et "Heat loss" du contrôleur TRONAC, nous pouvons alors avoir un contrôle de  $0.0003^{\circ}\text{K}/8$  heures à l'intérieur du bain.

La température du bain est lue sur un thermomètre numérique de grande qualité (H.P. modèle 2801.A). En déplaçant la sonde du thermomètre dans le bain, la température affichée reste constante prouvant qu'il n'y a pas de gradients de température dans le bain.

### 1.2.3 LE PONT DE CAPACITE A TRANSFORMATEUR

Le pont de capacité à transformateur tel que présenté à la figure 2.5 est obtenu en modifiant le pont de Wheatstone traditionnel en y ajoutant un transformateur. Ce pont a l'avantage d'être beaucoup plus précis que son prédécesseur tout en offrant une meilleure résolution et une bonne stabilité des lectures. De plus, si on utilise des câbles coaxiaux du type à trois conducteurs (dont l'un d'entre eux servira de mise à terre entre le pont et le corps des cellules), on peut éliminer les impédances résiduelles de la condition d'équilibre du pont, provenant de l'environnement extérieur tel que l'induction magnétique et électrostatique ou dues à la capacité de ligne.

En effet, si on regarde le solénoïde qui a la forme d'un tore à la figure 2.5, on s'aperçoit que l'enroulement du primaire connecté sur le générateur (GEN) sert uniquement à exciter le noyau du tore et le nombre de tours de fil  $N_p$  détermine la charge imposée au générateur sans influencer le circuit du pont. Si tout le flux magnétique est concentré sur le noyau, le rapport des différences de potentiel  $V_s/V_x$  sur les deux parties de l'enroulement du secondaire doit être exactement égal au rapport du nombre de tours de fil  $N_s/N_x$ . Comme de chaque côté du circuit on a respectivement une capacité standard  $C_s$  et une capacité inconnue  $C_x$ , la condition d'équilibre du pont, déterminé par le détecteur de courant (DET) sera

$$V_s C_s = V_x C_x$$

ou

$$\frac{C_x}{C_s} = \frac{V_s}{V_x} = \frac{N_s}{N_x}$$

De cette façon,  $C_x$  peut être déterminée en fonction de la capacité standard  $C_s$



avec une grande précision.

On peut évaluer la précision que peut atteindre ce montage représenté à la figure 2.5 à l'aide d'admittances dérivées  $y_1$  et  $y_2$  résultant de la dispersion et des pertes diélectriques dans les condensateurs. Le pont sera en équilibre lorsque le courant du détecteur sera nul, c'est-à-dire lorsqu'on a le même courant dans les deux branches du pont. Si on représente par  $y_s$  et  $y_x$  les admittances des condensateurs  $C_x$  et  $C_s$  on aura

$$I_s = y_s V_s = I_x = -y_x V_x$$

En résolvant le circuit de la figure 2.5 on peut montrer que

$$\frac{y_x}{y_s} = \frac{n_s}{n_x} \left[ \frac{1 + n_x (\tau + i\omega n_x (\ell - m) y_1)}{1 + n_s (\tau + i\omega n_s (\ell - M) y_2)} \right]$$

où  $\omega$  est la fréquence angulaire du générateur,  $\ell$  la self-inductance et  $M$  l'inductance mutuelle des deux solénoïdes.

Le terme entre les accolades de cette équation représente la déviation du comportement d'un transformateur idéal due aux admittances dérivées  $y_1$  et  $y_2$  et aux caractéristiques intrinsèques du transformateur, c'est-à-dire  $r$  et  $(\ell - m)$ . Dans la plupart des cas d'utilisation normale, ces quantités peuvent être assez petites pour pouvoir négliger complètement le terme de correction. Par exemple, pour  $r = 1$  ohm et  $n_1^2 (\ell - m) = 10^{-6}$  henry, une admittance  $y_1 = i\omega C_1$  et un condensateur dérivé  $C_1 = 100$  picofarads, on obtient comme correction:

$$n_1 (\tau + i\omega n_1 (\ell - m)) i\omega C_1 = i(10^{-10} \omega) - 10^{-16} \omega^2$$

Si les deux condensateurs  $C_x$  et  $C_s$  ont la même capacité de 100 pf et qu'on utilise une fréquence  $f$  de 10 KHz, c'est-à-dire une fréquence angulaire  $\omega = 2\pi f = 6.28 \times 10^4$  rad/s, on obtiendra une différence de capacité

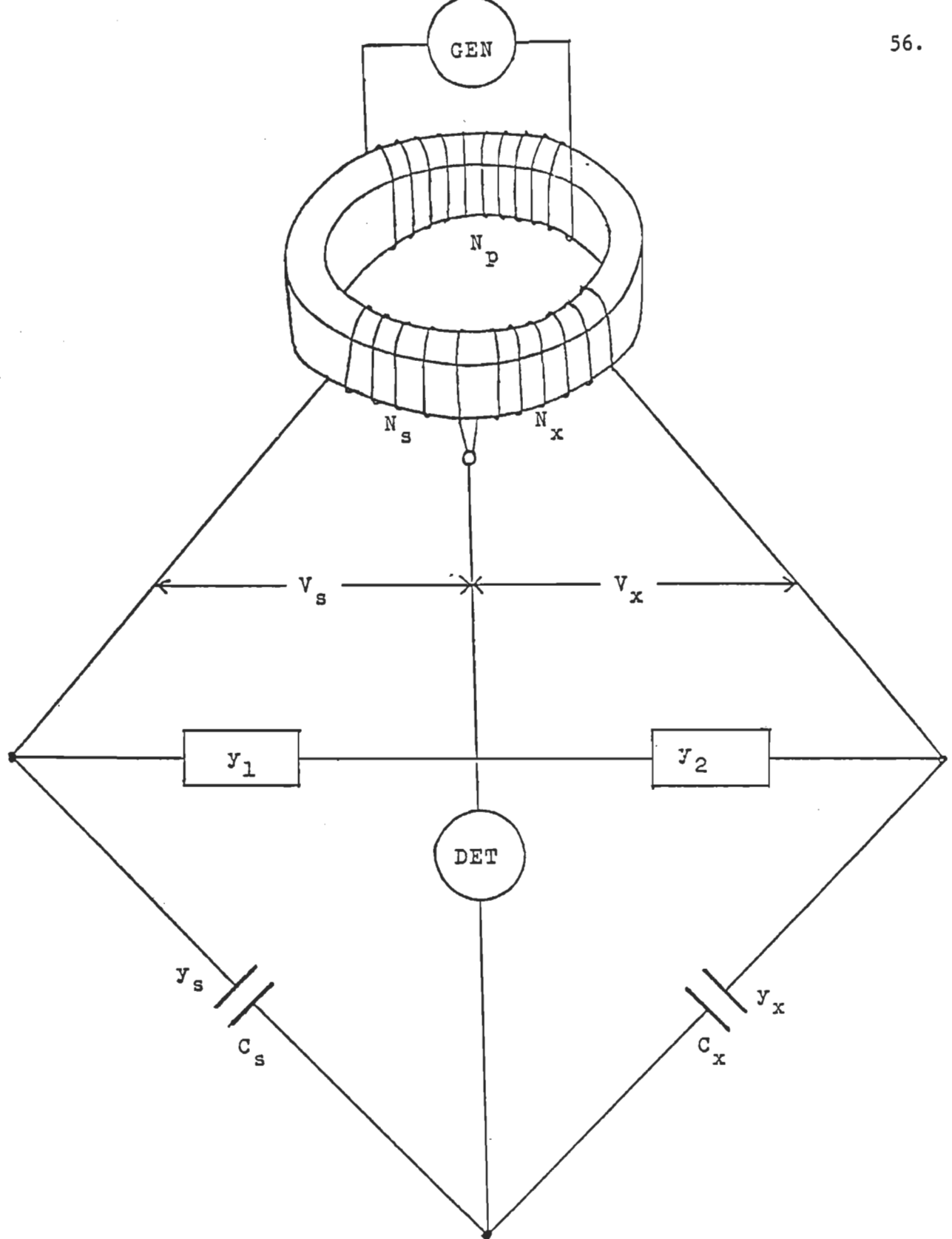


Figure 2.5

Pont de capacité à transformateur: circuit simplifié

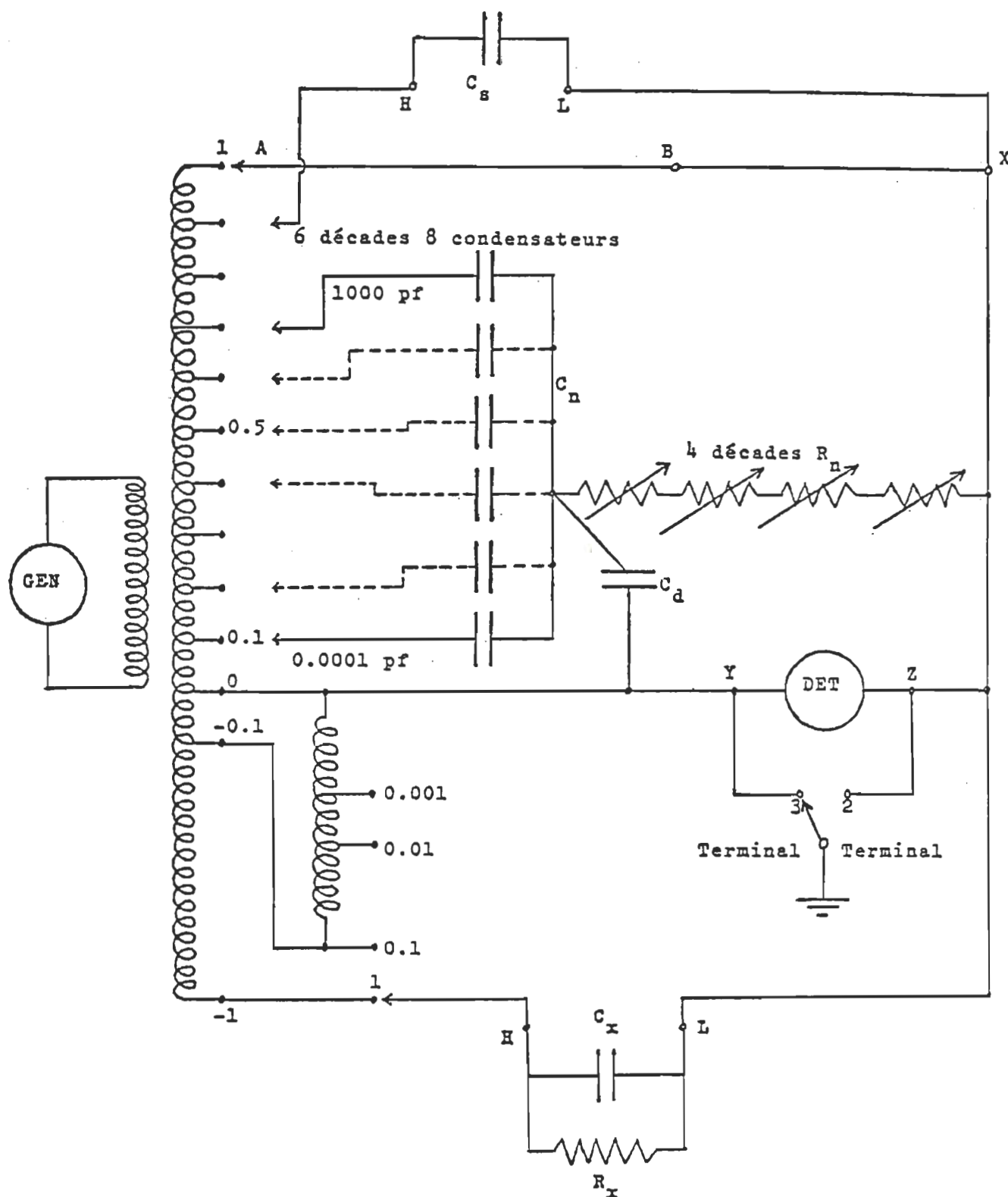


Figure 2.6

Diagramme schématique du pont de capacité à transformateur.

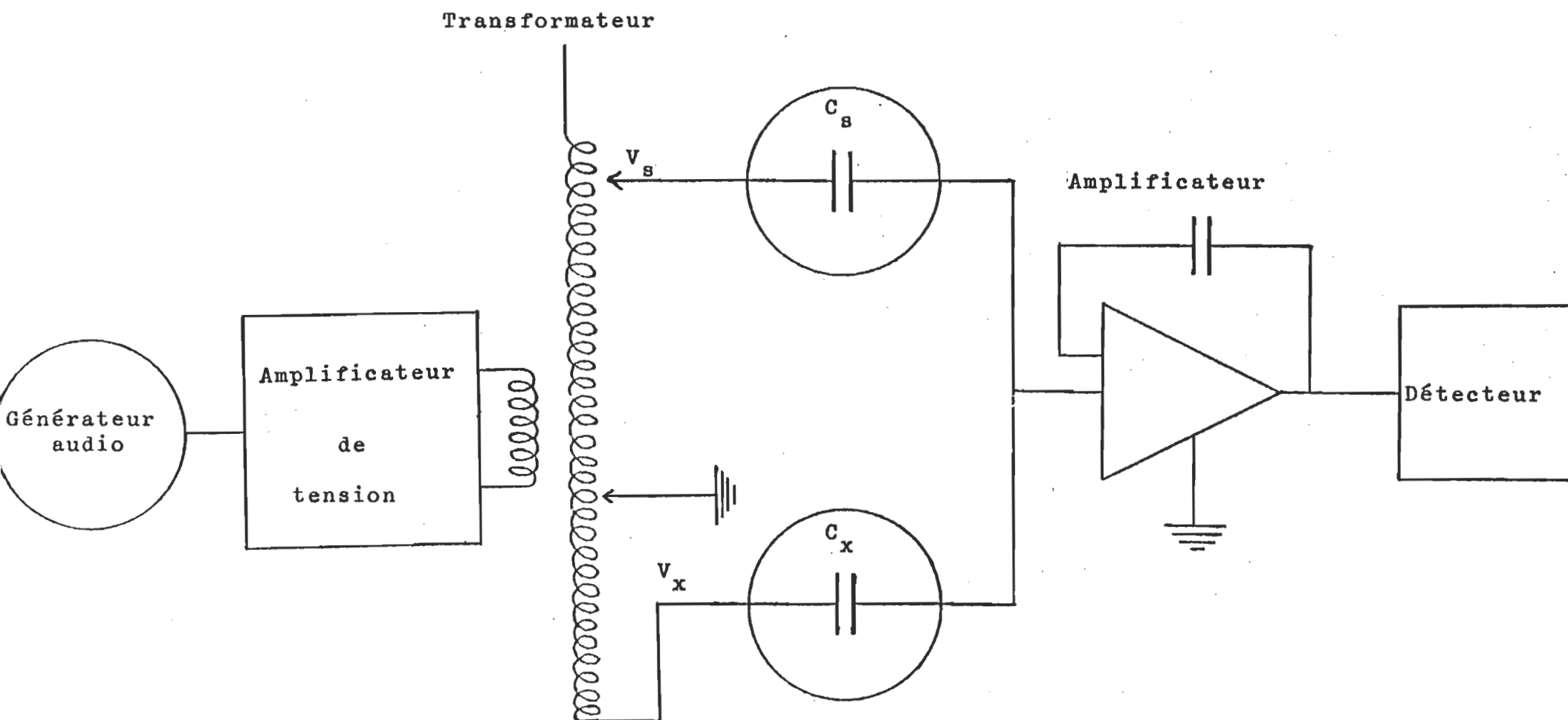


Figure 2.7

Diagramme schématique du fonctionnement du pont de capacité à transformateur.

$\Delta C = 4 \times 10^{-5}$  pf et une différence de conductance  $\Delta G = 4 \times 10^{-11}$  mho.

On peut dériver une telle capacité par l'emploi de câbles coaxiaux d'une longueur d'un mètre connectant le transformateur à l'un des condensateurs. On voit bien qu'une grande longueur de ce câble affecte très peu la condition d'équilibre du pont. On obtiendra des résultats valables en autant que la fréquence utilisée soit assez basse.

La figure 2.6 nous montre un diagramme schématique du pont de capacité à transformateur utilisé pour mesurer nos capacités avec une très grande précision. Le courant circulant dans le détecteur peut être ajusté par une variation de tension appliquée au condensateur standard  $C_s$ . Le côté du secondaire du transformateur est séparé en dix parties égales auxquelles sont connectées six décades de condensateurs standards fixes. Ces six décades peuvent cependant porter sur huit condensateurs s'échelonnant de 0.0001 picofarad à 1000 picofarads par multiple de dix.

La figure 2.7 illustre très schématiquement le fonctionnement de ce pont. L'alimentation est fournie par un générateur de fréquences audio qui permet d'opérer dans un intervalle de fréquences de 50 Hz à 100 kHz. Un amplificateur assisté d'un préamplificateur de haute impédance, constituent le détecteur pour la recherche précise du zéro.

## 2. MELANGE BINAIRE CRITIQUE

Notre choix du système binaire étant fait, nous purifions les produits selon les méthodes standards pour les mesures diélectriques<sup>38</sup>, puis déterminons les paramètres critiques d'un tel système et enfin formons le mélange binaire critique nitrobenzène-isooctane.

Le nitrobenzène (Fisher S.C. certified A.C.S. N91) est asséché sur du chlorate de calcium, puis distillé 2 fois sous atmosphère d'azote à pression réduite. A 25 °C, le produit final présente les caractéristiques suivantes:

- permittivité statique  $\epsilon_D = 34.80$
- conductivité  $\kappa_D = 8 \times 10^{-9} \text{ } \Omega\text{-cm}^{-1}$

L'isooctane (Fisher S.C. certified 99 Mol % pure 0.298) a été distillé une seule fois sous atmosphère d'air sec et présente à 25°C les caractéristiques:

- permittivité statique  $\epsilon_B = 1.87$
- conductivité  $\kappa_B = 0.3 \times 10^{-10} \text{ } \Omega\text{-cm}^{-1}$

Avec les produits (nitrobenzène et isooctane) purifiés, nous déterminons les paramètres critiques (composition critique et température critique) par la méthode visuelle. Pour cela, nous traçons le diagramme de phase de ce mélange en relevant pour différentes compositions du mélange homogène la température à laquelle apparaît le ménisque dans le milieu. L'extrémum du diagramme de phase donnera la composition critique  $X_c$  et la température critique  $T_c$  du mélange.

Avec une balance METTLER (modèle H54 AR) de précision  $10^{-5}$  g, nous formons le mélange ayant la composition critique  $X_c$ .

### 3. PROCEDURE EXPERIMENTALE

La cellule de mesures est préalablement calibrée avec de l'isooctane purifié, puis retirée du bain et maintenue à une température de  $37^{\circ}\text{C}$ , qui est également la température du bain thermostaté.

Le mélange binaire ayant la composition critique  $X_c$  déterminée à partir du diagramme de phase est introduit dans un tube dont la température est également de  $37^{\circ}\text{C}$  et fermement agité pour former une phase homogène. Nous l'introduisons ensuite dans la cellule de mesures, qui solidement fermée au moyen de 8 boulons, est semi-immersée dans le bain thermostaté.

Pour effectuer les mesures diélectriques, nous procédons de façon systématique selon les étapes de l'organigramme donné en figure 2.8.

Les fréquences pour lesquelles nous mesurons les capacités sont 0.1, 1, 10, 20, 50, 75, et 100 KHz.

La variation de température du bain qui suit la mesure à la fréquence limite (100KHz) se fait par étape  $\Delta T$  dont l'amplitude varie dépendamment de l'écart de la température du système par rapport à la température critique  $T_c$ . De plus, après chaque variation de température, nous devons attendre pendant une certaine durée de temps pour que le système atteigne son équilibre thermodynamique. Ainsi pour  $1.3^{\circ}\text{C} \leq T - T_c \leq 7^{\circ}\text{C}$ , la variation de température à chaque étape est de  $\Delta T = 0.5^{\circ}\text{C}$ , nécessitant chacune un temps d'équilibre de 30 minutes. Lorsque  $1 \times 10^{-3}^{\circ}\text{C} \leq T - T_c \leq 0.8^{\circ}\text{C}$   $\Delta T$  est graduellement réduit de  $5 \times 10^{-2}^{\circ}\text{C}$  à  $1 \times 10^{-3}^{\circ}\text{C}$ , et les temps d'équilibre requis s'échelonnent de 1 heure à plus de 24 heures lorsque le système est très proche de sa température critique. La température critique étant au début déterminée visuellement, donc entachée d'une incertitude relativement importante, nous utiliseront le critère d'instabilité des mesures diélectriques pour déterminer la vraie valeur de

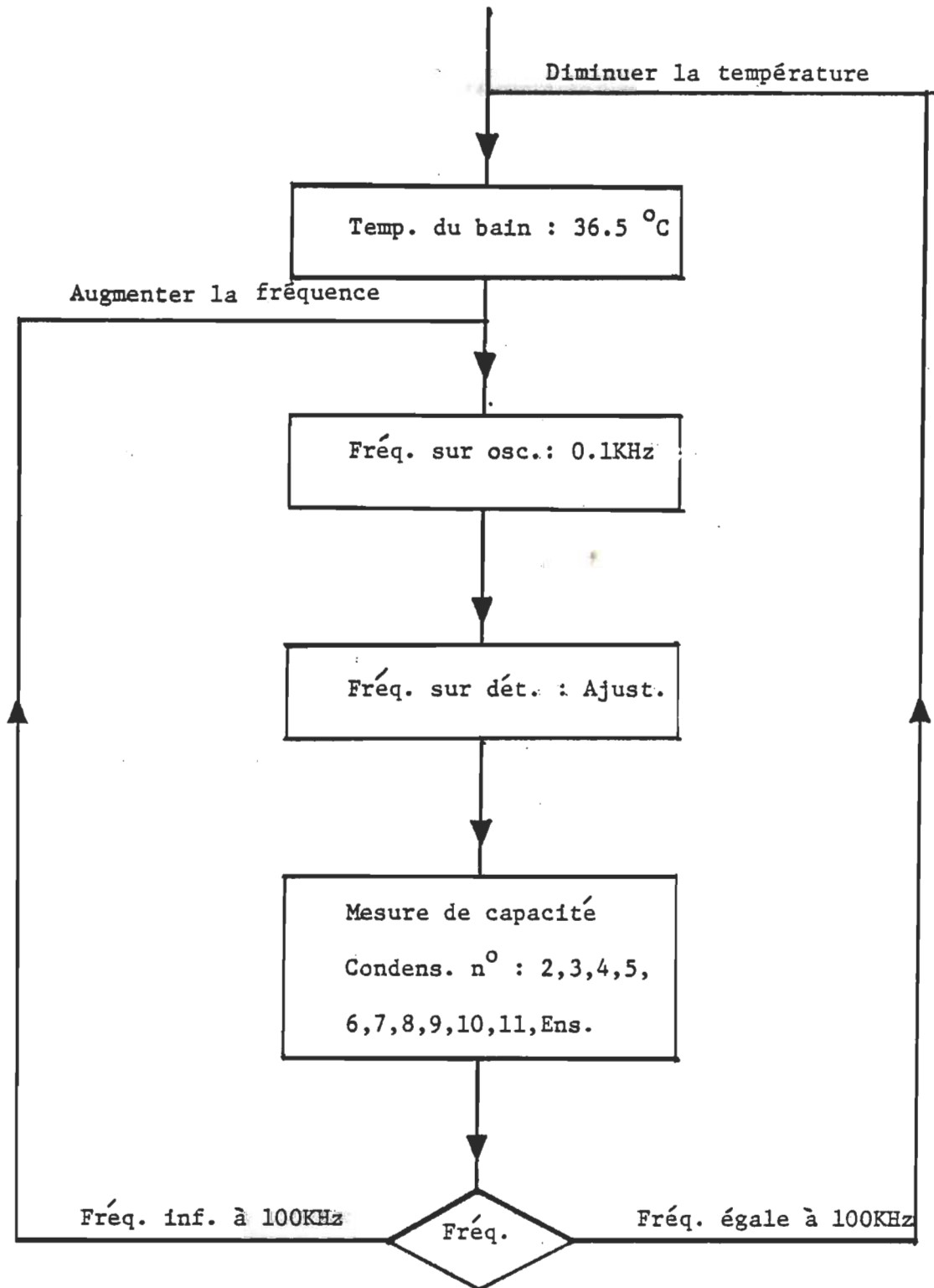


Figure 2.8

Organigramme de l'étude expérimentale.



la température critique.

Le tableau 2.1 donne la liste des appareils utilisés au cours de cette expérience.

Contrôleur précis de température, modèle 40, TRONAC

Circulateur-contrôleur, modèle FE, HAAKE

Pont de capacité à transformateur, modèle 1621, GENERAL RADIO

Thermomètre numérique précis, modèle 2801 A ,HEWLETT-PACKARD

Balance de précision, modèle H54-AR, METTLER

TABLEAU 2.1

Liste des appareils utilisés au cours de l'expérience

## CHAPITRE III

### RESULTATS EXPERIMENTAUX

#### 1. Détermination des paramètres critiques.

Nous établissons d'abord le diagramme de phases par la méthode visuelle. Dans le tableau 3.1, nous reportons les températures d'apparition du ménisque en fonction de la composition du mélange exprimée en % de masse de nitrobenzène. Ces résultats sont portés en graphique sur la figure 3.1. Le point extréum du diagramme de phases définit les paramètres du point critique.

Nous trouvons :

$$X_c = 51.7 \% \text{ masse de nitrobenzène}$$

$$T_c = 29.20 \pm 0.04 \text{ } ^\circ\text{C}$$

#### 2. Permittivité statique du mélange nitrobenzène-isooctane au point critique.

Pour le mélange critique, c'est-à-dire dont la composition est de 51.7 % de la masse de nitrobenzène; nous mesurons les capacités des condensateurs en fonction de la hauteur  $h$ , de la fréquence  $f$  et de la température  $T$  comme décrit précédemment. Ces capacités divisées par les capacités des condensateurs à

X% masse nitrobenzène	Temp. d'apparition du ménisque. $\Delta T = .04$
27.0	25.72
31.6	27.82
37.4	28.75
45.4	29.15
48.6	29.19
51.7	29.20
55.3	29.16
60.8	28.85
67.6	27.90
71.9	26.10

Tableau 3.1

Températures d'apparition du ménisque pour différentes compositions.

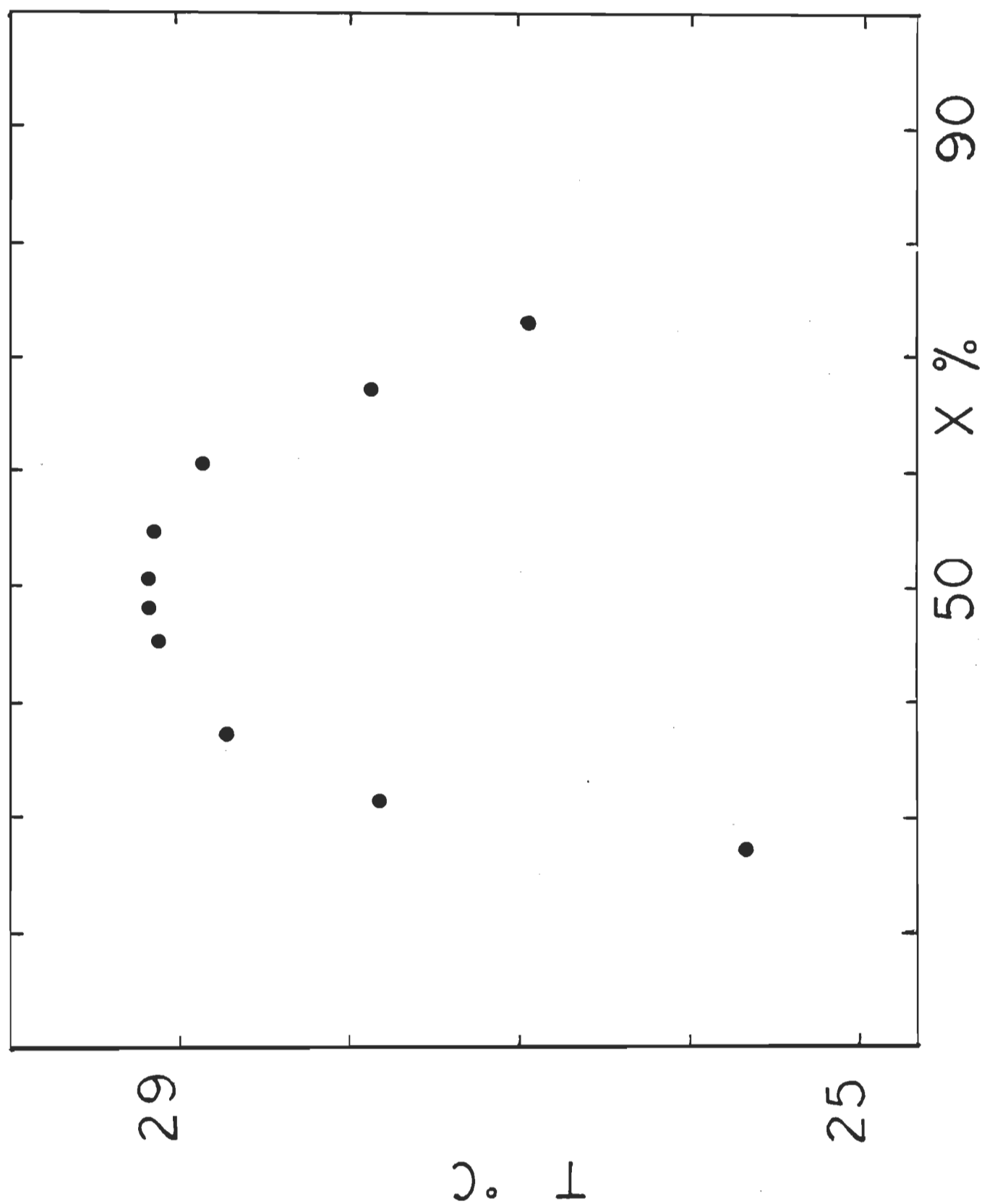


Figure 3.1 : Diagramme de phases.

vide , nous donnent les valeurs de la permittivité.

Nous présentons dans les tableaux 3.3 a 3.35 inclusivement les valeurs de la permittivité  $\epsilon$  du mélange. Chaque tableau correspond à une température et comprend les mesures de  $\epsilon$  à différents niveaux de hauteur dans le mélange et à différentes fréquences. Les incertitudes sur la permittivité déduite des mesures de capacité de chaque condensateur , ne dépendent que de la fréquence. Elles sont évaluées à partir de la calibration des capacités internes du pont de mesures par un condensateur standard de référence ( G.R. 1408 B ). Nous donnons dans le tableau 3.2 , les estimés des incertitudes sur la permittivité déduite des mesures de l'ensemble des 10 condensateurs. Dans l'annexe B nous présentons un exemple de calcul de ces incertitudes.

Dans la Fig. 3.2 nous reportons l'évolution de la permittivité statique  $\epsilon$  à 100 KHz en fonction de la hauteur  $h$  pour des températures très proches de la température critique  $T_c$ .

Dans la Fig. 3.3 , nous portons en graphique la permittivité statique de l'ensemble des condensateurs en fonction de la température  $T$  pour différentes fréquences . Pour des températures proches et loin de la température critique  $T_c$  , la dépendance de la permittivité en fréquence est portée en graphique à la Fig. 3.4 . Nous donnons finalement en Fig. 3.5 , l'évolution de la permittivité en fonction de la température  $T$  pour 75 KHz et 100 KHz et limitée à des températures proches de la température critique.

Fréquence f.	$\Delta \varepsilon$
0.1 KHz	$2.5 \times 10^{-4}$
1 KHz	$1.3 \times 10^{-4}$
10 KHz	$2.0 \times 10^{-4}$
20 KHz	$2.4 \times 10^{-4}$
50 KHz	$3.3 \times 10^{-4}$
75 KHz	$4.4 \times 10^{-4}$
100 KHz	$6.0 \times 10^{-4}$

Tableau 3.2

Incertitudes sur les valeurs de  $\varepsilon$  pour les 7  
fréquences choisies.

TABLEAU 3.3 : Permittivité statique à T= 36.500 °C

Fréq. Haut.	0.1 KHz	1 KHz	10 KHz	20 KHz	50 KHz	75 KHz	100 KHz
14.00 mm	10.0980	10.0611	10.0619	10.0613	10.0624	10.0637	10.0640
15.20 mm	10.1026	10.0623	10.0616	10.0628	10.0639	10.0643	10.0652
16.40 mm	10.0968	10.0599	10.0604	10.0617	10.0615	10.0620	10.0629
17.60 mm	10.0976	10.0603	10.0615	10.0610	10.0621	10.0629	10.0635
18.80 mm	10.1011	10.0615	10.0624	10.0631	10.0633	10.0640	10.0657
20.00 mm	10.0980	10.0596	10.0606	10.0614	10.0619	10.0637	10.0642
21.20 mm	10.0968	10.0590	10.0597	10.0611	10.0621	10.0628	10.0636
22.40 mm	10.0984	10.0603	10.0614	10.0619	10.0628	10.0632	10.0643
23.60 mm	10.0963	10.0587	10.0604	10.0612	10.0621	10.0627	10.0632
24.80 mm	10.0979	10.0596	10.0608	10.0603	10.0620	10.0631	10.0639
ENSEMBLE	10.0971	10.0592	10.0597	10.0612	10.0621	10.0634	10.0642

TABLEAU 3.4 : Permittivité statique à T= 36.000 °C

Freq. Haut.	0.1 KHz	1 KHz	10 KHz	20 KHz	50 KHz	75 KHz	100 KHz
14.00 mm	10.1146	10.0801	10.0814	10.0808	10.0791	10.0802	10.0817
15.20 mm	10.1162	10.0817	10.0826	10.0837	10.0832	10.0839	10.0835
16.40 mm	10.1139	10.0793	10.0795	10.0792	10.0803	10.0800	10.0811
17.60 mm	10.1144	10.0804	10.0801	10.0812	10.0803	10.0814	10.0822
18.80 mm	10.1156	10.0816	10.0821	10.0813	10.0828	10.0833	10.0838
20.00 mm	10.1139	10.0794	10.0790	10.0803	10.0812	10.0810	10.0818
21.20 mm	10.1137	10.0788	10.0796	10.0791	10.0804	10.0811	10.0817
22.40 mm	10.1142	10.0806	10.0801	10.0813	10.0820	10.0816	10.0828
23.60 mm	10.1131	10.0793	10.0804	10.0797	10.0810	10.0816	10.0821
24.80 mm	10.1154	10.0809	10.0816	10.0823	10.0818	10.0827	10.0833
ENSEMBLE	10.1141	10.0791	10.0808	10.0817	10.0796	10.0794	10.0803



TABLEAU 3.5 : Permittivité statique à T= 35.500 °C

Freq. Haut.	0.1 KHz	1 KHz	10 KHz	20 KHz	50 KHz	75 KHz	100 KHz
14.00 mm	10.1342	10.0973	10.0979	10.0987	10.0972	10.0980	10.0987
15.20 mm	10.1364	10.0992	10.0997	10.0993	10.0998	10.1006	10.1003
16.40 mm	10.1328	10.0960	10.0971	10.0969	10.0977	10.0984	10.0982
17.60 mm	10.1345	10.0984	10.0982	10.0989	10.0990	10.0985	10.0995
18.80 mm	10.1358	10.0994	10.0997	10.1006	10.1002	10.1010	10.1015
20.00 mm	10.1338	10.0975	10.0980	10.0973	10.0984	10.0989	10.0990
21.20 mm	10.1337	10.0968	10.0962	10.0971	10.0976	10.0982	10.0986
22.40 mm	10.1343	10.0983	10.0986	10.0979	10.0990	10.0994	10.0997
23.60 mm	10.1328	10.0970	10.0963	10.0973	10.0980	10.0983	10.0988
24.80 mm	10.1355	10.0993	10.0989	10.0996	10.1007	10.1004	10.1013
ENSEMBLE	10.1331	10.0987	10.0976	10.0986	10.0870	10.0974	10.0980

TABLEAU 3.6 : Permittivité statique à T= 35.000 °C

Freq. Haut.	0.1 KHz	1 KHz	10 KHz	20 KHz	50 KHz	75 KHz	100 KHz
14.00 mm	10.1582	10.1146	10.1133	10.1147	10.1141	10.1146	10.1151
15.20 mm	10.1617	10.1158	10.1163	10.1157	10.1160	10.1164	10.1169
16.40 mm	10.1568	10.1132	10.1128	10.1138	10.1143	10.1136	10.1140
17.60 mm	10.1590	10.1143	10.1140	10.1151	10.1154	10.1150	10.1158
18.80 mm	10.1608	10.1154	10.1148	10.1154	10.1163	10.1168	10.1175
20.00 mm	10.1584	10.1137	10.1140	10.1134	10.1146	10.1153	10.1154
21.20 mm	10.1580	10.1147	10.1136	10.1141	10.1137	10.1146	10.1148
22.40 mm	10.1590	10.1145	10.1137	10.1146	10.1143	10.1149	10.1153
23.60 mm	10.1564	10.1142	10.1132	10.1140	10.1146	10.1143	10.1151
24.80 mm	10.1604	10.1160	10.1157	10.1163	10.1159	10.1164	10.1165
ENSEMBLE	10.1570	10.1146	10.1139	10.1145	10.1134	10.1137	10.1143

TABLEAU 3.7 : Permittivité statique à T= 34.500 °C

Freq. Haut.	0.1 KHz	1 KHz	10 KHz	20 KHz	50 KHz	75 KHz	100 KHz
14.00 mm	10.1818	10.1313	10.1306	10.1316	10.1310	10.1324	10.1328
15.20 mm	10.1833	10.1323	10.1317	10.1330	10.1334	10.1329	10.1339
16.40 mm	10.1810	10.1302	10.1294	10.1308	10.1311	10.1316	10.1327
17.60 mm	10.1829	10.1314	10.1306	10.1312	10.1320	10.1327	10.1332
18.80 mm	10.1838	10.1316	10.1310	10.1321	10.1328	10.1330	10.1337
20.00 mm	10.1806	10.1304	10.1290	10.1306	10.1315	10.1311	10.1324
21.20 mm	10.1793	10.1293	10.1286	10.1302	10.1314	10.1309	10.1317
22.40 mm	10.1814	10.1314	10.1303	10.1317	10.1313	10.1320	10.1328
23.60 mm	10.1789	10.1307	10.1296	10.1305	10.1313	10.1310	10.1319
24.80 mm	10.1828	10.1315	10.1302	10.1311	10.1318	10.1320	10.1330
ENSEMBLE	10.1812	10.1290	10.1286	10.1296	10.1294	10.1298	10.1306

TABLEAU 3.8 : Permittivité statique à T= 34.000°C

Freq. Haut.	0.1 KHz	1 KHz	10 KHz	20 KHz	50 KHz	75 KHz	100 KHz
14.00 mm	10.2027	10.1492	10.1479	10.1483	10.1474	10.1480	10.1492
15.20 mm	10.2041	10.1510	10.1496	10.1503	10.1498	10.1508	10.1514
16.40 mm	10.2009	10.1487	10.1480	10.1491	10.1485	10.1476	10.1484
17.60 mm	10.2036	10.1503	10.1498	10.1509	10.1502	10.1497	10.1509
18.80 mm	10.2050	10.1523	10.1504	10.1508	10.1512	10.1518	10.1523
20.00 mm	10.2029	10.1510	10.1496	10.1502	10.1500	10.1508	10.1514
21.20 mm	10.2034	10.1503	10.1494	10.1497	10.1506	10.1502	10.1507
22.40 mm	10.2048	10.1516	10.1504	10.1510	10.1516	10.1524	10.1529
23.60 mm	10.2029	10.1511	10.1503	10.1498	10.1506	10.1513	10.1518
24.80 mm	10.2045	10.1516	10.1502	10.1507	10.1513	10.1520	10.1525
ENSEMBLE	10.2007	10.1486	10.1478	10.1487	10.1492	10.1484	10.1487

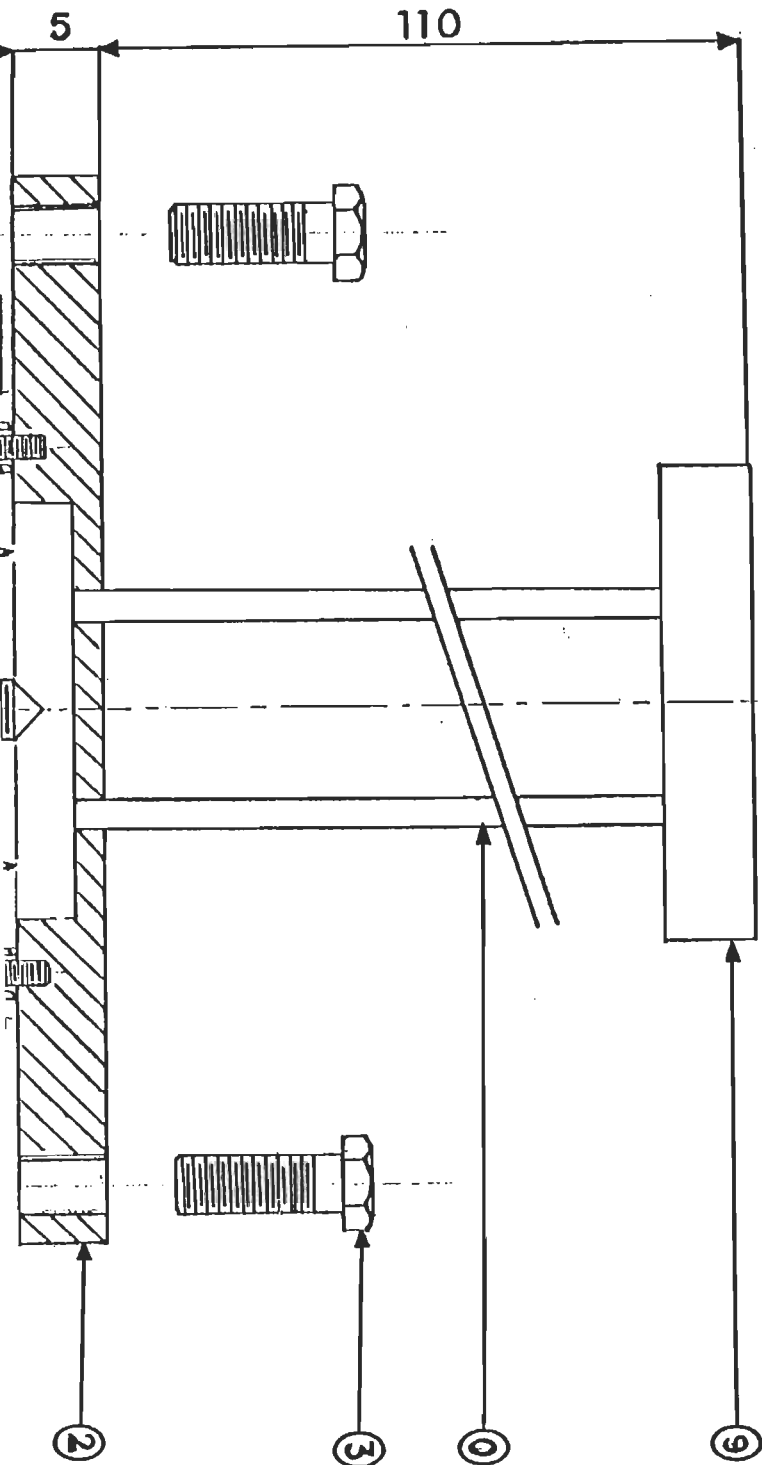
TABLEAU 3.9 : Permittivité statique à T= 33.500 °C

Freq. Haut.	0.1 KHz	1 KHz	10 KHz	20 KHz	50 KHz	75 KHz	100 KHz
14.00 mm	10.2250	10.1631	10.1626	10.1632	10.1639	10.1644	10.1651
15.20 mm	10.2269	10.1656	10.1649	10.1653	10.1650	10.1659	10.1665
16.40 mm	10.2242	10.1617	10.1607	10.1616	10.1623	10.1630	10.1642
17.60 mm	10.2253	10.1628	10.1614	10.1629	10.1635	10.1641	10.1647
18.80 mm	10.2247	10.1614	10.1610	10.1621	10.1632	10.1636	10.1644
20.00 mm	10.2262	10.1650	10.1646	10.1657	10.1663	10.1666	10.1672
21.20 mm	10.2245	10.1623	10.1618	10.1627	10.1633	10.1638	10.1646
22.40 mm	10.2254	10.1641	10.1636	10.1646	10.1651	10.1657	10.1662
23.60 mm	10.2239	10.1631	10.1625	10.1633	10.1637	10.1644	10.1649
24.80 mm	10.2267	10.1655	10.1648	10.1653	10.1658	10.1651	10.1664
ENSEMBLE	10.2246	10.1635	10.1628	10.1634	10.1640	10.1644	10.1647

TABLEAU 3.10 : Permittivité statique à T= 33.000 °C

Freq. Haut.	0.1 KHz	1 KHz	10 KHz	20 KHz	50 KHz	75 KHz	100 KHz
14.00 mm	10.2455	10.1773	10.1764	10.1769	10.1778	10.1786	10.1793
15.20 mm	10.2478	10.1789	10.1781	10.1791	10.1798	10.1804	10.1809
16.40 mm	10.2438	10.1760	10.1754	10.1763	10.1771	10.1768	10.1777
17.60 mm	10.2446	10.1771	10.1765	10.1776	10.1779	10.1784	10.1789
18.80 mm	10.2449	10.1776	10.1768	10.1774	10.1782	10.1789	10.1792
20.00 mm	10.2454	10.1785	10.1774	10.1781	10.1786	10.1794	10.1799
21.20 mm	10.2461	10.1775	10.1770	10.1781	10.1789	10.1787	10.1794
22.40 mm	10.2449	10.1780	10.1773	10.1778	10.1784	10.1793	10.1797
23.60 mm	10.2477	10.1784	10.1776	10.1794	10.1785	10.1791	10.1788
24.80 mm	10.2462	10.1793	10.1786	10.1796	10.1804	10.1801	10.1807
ENSEMBLE	10.2451	10.1784	10.1775	10.1781	10.1789	10.1796	10.1804

élasticité statique à T= 32.500 °C



ACIER

TEFLON  
MYLAR

50.

20 KHz	50 KHz	75 KHz	100 KHz
10.1938	10.1936	10.1943	10.1951
10.1947	10.1956	10.1959	10.1964
10.1940	10.1943	10.1939	10.1944
10.1949	10.1955	10.1946	10.1958
10.1951	10.1954	10.1962	10.1969
10.1950	10.1955	10.1953	10.1961
10.1953	10.1948	10.1957	10.1965
10.1964	10.1958	10.1967	10.1973
10.1961	10.1960	10.1964	10.1968
10.1959	10.1964	10.1966	10.1970
10.1948	10.1953	10.1958	10.1962

77.

TABLEAU 3.12 : Permittivité statique à T= 32.000°C

Freq. Haut.	0.1 KHz	1 KHz	10 KHz	20 KHz	50 KHz	75 KHz	100 KHz
14.00 mm	10.2867	10.2094	10.2085	10.2081	10.2087	10.2092	10.2095
15.20 mm	10.2885	10.2113	10.2104	10.2109	10.2102	10.2106	10.2114
16.40 mm	10.2859	10.2086	10.2079	10.2074	10.2080	10.2084	10.2088
17.60 mm	10.2870	10.2089	10.2083	10.2081	10.2088	10.2093	10.2096
18.80 mm	10.2881	10.2104	10.2101	10.2095	10.2103	10.2102	10.2108
20.00 mm	10.2874	10.2085	10.2076	10.2081	10.2084	10.2087	10.2091
21.20 mm	10.2892	10.2118	10.2113	10.2107	10.2111	10.2114	10.2113
22.40 mm	10.2912	10.2133	10.2114	10.2105	10.2109	10.2117	10.2128
23.60 mm	10.2903	10.2112	10.2105	10.2110	10.2114	10.2118	10.2122
24.80 mm	10.2897	10.2123	10.2114	10.2108	10.2116	10.2120	10.2126
ENSEMBLE	10.2887	10.2101	10.2095	10.2097	10.2103	10.2109	10.2120



TABLEAU 3.13 : Permittivité statique à T= 31.500 °C

Freq. Haut.	0.1 KHz	1 KHz	10 KHz	20 KHz	50 KHz	75 KHz	100 KHz
14.00 mm	10.3106	10.2294	10.2269	10.2264	10.2267	10.2271	10.2278
15.20 mm	10.3117	10.2311	10.2292	10.2287	10.2285	10.2290	10.2296
16.40 mm	10.3095	10.2284	10.2278	10.2271	10.2265	10.2270	10.2274
17.60 mm	10.3108	10.2303	10.2291	10.2287	10.2273	10.2277	10.2284
18.80 mm	10.3113	10.2307	10.2290	10.2286	10.2294	10.2298	10.2304
20.00 mm	10.3094	10.2297	10.2285	10.2283	10.2277	10.2281	10.2286
21.20 mm	10.3109	10.2305	10.2292	10.2284	10.2279	10.2284	10.2291
22.40 mm	10.3123	10.2320	10.2311	10.2305	10.2303	10.2315	10.2319
23.60 mm	10.3102	10.2291	10.2286	10.2281	10.2287	10.2291	10.2297
24.80 mm	10.3112	10.2304	10.2298	10.2291	10.2296	10.2305	10.2311
ENSEMBLE	10.3102	10.2293	10.2281	10.2269	10.2265	10.2270	10.2274

TABLEAU 3.14 : Permittivité statique à T= 31.000 °C

Freq. Haut.	0.1 KHz	1 KHz	10 KHz	20 KHz	50 KHz	75 KHz	100 KHz
14.00 mm	10.3284	10.2428	10.2416	10.2408	10.2410	10.2415	10.2423
15.20 mm	10.3294	10.2444	10.2434	10.2426	10.2431	10.2436	10.2440
16.40 mm	10.3267	10.2413	10.2405	10.2397	10.2401	10.2408	10.2412
17.60 mm	10.3275	10.2431	10.2414	10.2411	10.2417	10.2422	10.2428
18.80 mm	10.3278	10.2437	10.2428	10.2421	10.2418	10.2427	10.2433
20.00 mm	10.3269	10.2426	10.2416	10.2409	10.2393	10.2403	10.2409
21.20 mm	10.3267	10.2403	10.2390	10.2397	10.2406	10.2410	10.2423
22.40 mm	10.3290	10.2428	10.2422	10.2431	10.2435	10.2437	10.2443
23.60 mm	10.3275	10.2427	10.2417	10.2408	10.2413	10.2416	10.2422
24.80 mm	10.3267	10.2411	10.2403	10.2398	10.2405	10.2414	10.2421
ENSEMBLE	10.3273	10.2410	10.2402	10.2393	10.2406	10.2413	10.2418

TABLEAU 3.15 : Permittivité statique à T= 30.500 °C

Freq. Haut.	0.1 KHz	1 KHz	10 KHz	20 KHz	50 KHz	75 KHz	100 KHz
14.00 mm	10.3405	10.2536	10.2524	10.2519	10.2524	10.2528	10.2532
15.20 mm	10.3421	10.2548	10.2537	10.2530	10.2536	10.2541	10.2550
16.40 mm	10.3394	10.2522	10.2515	10.2512	10.2523	10.2526	10.2529
17.60 mm	10.3397	10.2541	10.2535	10.2524	10.2528	10.2532	10.2538
18.80 mm	10.3401	10.2533	10.2523	10.2521	10.2527	10.2534	10.2537
20.00 mm	10.3408	10.2529	10.2518	10.2527	10.2533	10.2530	10.2536
21.20 mm	10.3411	10.2528	10.2523	10.2520	10.2526	10.2537	10.2541
22.40 mm	10.3429	10.2556	10.2545	10.2538	10.2543	10.2551	10.2557
23.60 mm	10.3413	10.2536	10.2529	10.2523	10.2532	10.2536	10.2541
24.80 mm	10.3417	10.2530	10.2521	10.2516	10.2524	10.2528	10.2536
ENSEMBLE	10.3410	10.2532	10.2525	10.2520	10.2531	10.2537	10.2545

TABLEAU 3.16 : Permittivité statique à T= 30.000 °C

Freq. Haut.	0.1 KHz	1 KHz	10 KHz	20 KHz	50 KHz	75 KHz	100 KHz
14.00 mm	10.3638	10.2671	10.2664	10.2657	10.2662	10.2670	10.2676
15.20 mm	10.3652	10.2683	10.2674	10.2668	10.2672	10.2676	10.2683
16.40 mm	10.3627	10.2656	10.2650	10.2644	10.2652	10.2655	10.2661
17.60 mm	10.3634	10.2660	10.2657	10.2652	10.2660	10.2666	10.2673
18.80 mm	10.3630	10.2672	10.2666	10.2658	10.2661	10.2667	10.2675
20.00 mm	10.3640	10.2666	10.2657	10.2651	10.2658	10.2663	10.2670
21.20 mm	10.3627	10.2661	10.2654	10.2650	10.2656	10.2660	10.2668
22.40 mm	10.3657	10.2676	10.2665	10.2662	10.2671	10.2675	10.2679
23.60 mm	10.3631	10.2664	10.2656	10.2652	10.2659	10.2664	10.2667
24.80 mm	10.3649	10.2668	10.2657	10.2654	10.2663	10.2672	10.2678
ENSEMBLE	10.3637	10.2665	10.2660	10.2663	10.2667	10.2671	10.2678

TABLEAU 3.17 : Permittivité statique à T= 29.800 °C

Freq. Haut.	0.1 KHz	1 KHz	10 KHz	20 KHz	50 KHz	75 KHz	100 KHz
14.00 mm	10.3735	10.2719	10.2712	10.2707	10.2714	10.2716	10.2721
15.20 mm	10.3746	10.2732	10.2724	10.2720	10.2726	10.2731	10.2738
16.40 mm	10.3721	10.2712	10.2705	10.2703	10.2713	10.2716	10.2723
17.60 mm	10.3740	10.2726	10.2720	10.2716	10.2728	10.2730	10.2733
18.80 mm	10.3751	10.2736	10.2728	10.2725	10.2735	10.2739	10.2743
20.00 mm	10.3736	10.2728	10.2724	10.2716	10.2727	10.2732	10.2736
21.20 mm	10.3731	10.2725	10.2720	10.2716	10.2721	10.2726	10.2733
22.40 mm	10.3741	10.2732	10.2724	10.2722	10.2730	10.2733	10.2738
23.60 mm	10.3716	10.2706	10.2696	10.2694	10.2703	10.2707	10.2713
24.80 mm	10.3735	10.2733	10.2725	10.2717	10.2726	10.2730	10.2734
ENSEMBLE	10.3727	10.2718	10.2710	10.2704	10.2708	10.2714	10.2717

TABLEAU 3.18 : Permittivité statique à T= 29.700 °C

Freq. Haut.	0.1 KHz	1 KHz	10 KHz	20 KHz	50 KHz	75 KHz	100 KHz
14.00 mm	10.3787	10.2738	10.2732	10.2726	10.2734	10.2743	10.2752
15.20 mm	10.3795	10.2749	10.2743	10.2737	10.2743	10.2748	10.2756
16.40 mm	10.3763	10.2722	10.2714	10.2712	10.2723	10.2730	10.2733
17.60 mm	10.3776	10.2734	10.2726	10.2722	10.2730	10.2736	10.2743
18.80 mm	10.3781	10.2741	10.2734	10.2730	10.2728	10.2736	10.2747
20.00 mm	10.3770	10.2728	10.2720	10.2717	10.2727	10.2734	10.2741
21.20 mm	10.3766	10.2731	10.2720	10.2714	10.2728	10.2734	10.2745
22.40 mm	10.3785	10.2743	10.2736	10.2730	10.2738	10.2745	10.2753
23.60 mm	10.3762	10.2728	10.2722	10.2716	10.2724	10.2730	10.2738
24.80 mm	10.3780	10.2738	10.2732	10.2726	10.2735	10.2740	10.2748
ENSEMBLE	10.3774	10.2732	10.2725	10.2720	10.2730	10.2736	10.2746

TABLEAU 3.19 : Permittivité statique à T= 29.650 °C

Freq. Haut.	0.1 KHz	1 KHz	10 KHz	20 KHz	50 KHz	75 KHz	100 KHz
14.00 mm	10.3826	10.2760	10.2754	10.2744	10.2749	10.2755	10.2756
15.20 mm	10.3840	10.2773	10.2761	10.2753	10.2760	10.2762	10.2767
16.40 mm	10.3811	10.2751	10.2745	10.2740	10.2748	10.2746	10.2750
17.60 mm	10.3822	10.2755	10.2748	10.2745	10.2750	10.2753	10.2755
18.80 mm	10.3837	10.2770	10.2763	10.2746	10.2750	10.2754	10.2758
20.00 mm	10.3822	10.2746	10.2740	10.2741	10.2744	10.2750	10.2756
21.20 mm	10.3829	10.2754	10.2746	10.2744	10.2753	10.2758	10.2760
22.40 mm	10.3836	10.2760	10.2755	10.2751	10.2758	10.2762	10.2765
23.60 mm	10.3825	10.2759	10.2753	10.2746	10.2750	10.2754	10.2761
24.80 mm	10.3819	10.2748	10.2743	10.2737	10.2742	10.2749	10.2754
ENSEMBLE	10.3814	10.2756	10.2745	10.2737	10.2744	10.2753	10.2760

TABLEAU 3.20 : Permittivité statique à T= 29.600 °C

Freq. Haut.	0.1 KHz	1 KHz	10 KHz	20 KHz	50 KHz	75 KHz	100 KHz
14.00 mm	10.3844	10.2778	10.2770	10.2766	10.2763	10.2767	10.2771
15.20 mm	10.3861	10.2782	10.2774	10.2763	10.2768	10.2773	10.2776
16.40 mm	10.3837	10.2768	10.2756	10.2751	10.2755	10.2758	10.2762
17.60 mm	10.3831	10.2765	10.2753	10.2750	10.2757	10.2760	10.2765
18.80 mm	10.3851	10.2775	10.2764	10.2758	10.2755	10.2763	10.2769
20.00 mm	10.3864	10.2771	10.2764	10.2760	10.2768	10.2772	10.2773
21.20 mm	10.3846	10.2770	10.2760	10.2754	10.2758	10.2763	10.2768
22.40 mm	10.3877	10.2776	10.2767	10.2762	10.2771	10.2775	10.2778
23.60 mm	10.3841	10.2764	10.2756	10.2750	10.2753	10.2756	10.2759
24.80 mm	10.3853	10.2767	10.2756	10.2751	10.2756	10.2762	10.2766
ENSEMBLE	10.3842	10.2761	10.2754	10.2750	10.2754	10.2761	10.2764



TABLEAU 3.21 : Permittivité statique à T= 29.550 °C

Freq. Haut.	0.1 KHz	1 KHz	10 KHz	20 KHz	50 KHz	75 KHz	100 KHz
14.00 mm	10.3881	10.2789	10.2773	10.2766	10.2763	10.2771	10.2779
15.20 mm	10.3905	10.2791	10.2780	10.2772	10.2765	10.2774	10.2786
16.40 mm	10.3869	10.2772	10.2764	10.2759	10.2762	10.2765	10.2768
17.60 mm	10.3876	10.2780	10.2773	10.2766	10.2764	10.2768	10.2771
18.80 mm	10.3885	10.2781	10.2773	10.2764	10.2769	10.2773	10.2780
20.00 mm	10.3878	10.2773	10.2760	10.2757	10.2768	10.2774	10.2776
21.20 mm	10.3896	10.2791	10.2785	10.2776	10.2773	10.2780	10.2788
22.40 mm	10.3882	10.2774	10.2762	10.2759	10.2765	10.2773	10.2779
23.60 mm	10.3873	10.2770	10.2762	10.2754	10.2759	10.2764	10.2766
24.80 mm	10.3868	10.2766	10.2762	10.2762	10.2766	10.2774	10.2771
ENSEMBLE	10.3872	10.2767	10.2759	10.2754	10.2763	10.2771	10.2776

TABLEAU 3.22 : Permittivité statique à T= 29.500 °C

Freq. Haut.	0.1 KHz	1 KHz	10 KHz	20 KHz	50 KHz	75 KHz	100 KHz
14.00 mm	10.3893	10.2784	10.2771	10.2774	10.2777	10.2784	10.2787
15.20 mm	10.3911	10.2793	10.2782	10.2780	10.2786	10.2788	10.2792
16.40 mm	10.3883	10.2774	10.2763	10.2760	10.2763	10.2764	10.2769
17.60 mm	10.3887	10.2779	10.2770	10.2765	10.2768	10.2774	10.2777
18.80 mm	10.3896	10.2790	10.2782	10.2774	10.2778	10.2780	10.2785
20.00 mm	10.3890	10.2784	10.2775	10.2767	10.2770	10.2775	10.2782
21.20 mm	10.3887	10.2780	10.2770	10.2766	10.2773	10.2778	10.2786
22.40 mm	10.3908	10.2798	10.2788	10.2783	10.2787	10.2790	10.2794
23.60 mm	10.3890	10.2783	10.2773	10.2765	10.2770	10.2773	10.2776
24.80 mm	10.3884	10.2788	10.2776	10.2764	10.2769	10.2776	10.2780
ENSEMBLE	10.3894	10.2793	10.2786	10.2780	10.2774	10.2782	10.2785

TABLEAU 3.23 : Permittivité statique à T= 29.450 °C

Freq. Haut.	0.1 KHz	1 KHz	10 KHz	20 KHz	50 KHz	75 KHz	100 KHz
14.00 mm	10.3917	10.2804	10.2795	10.2788	10.2785	10.2792	10.2798
15.20 mm	10.3930	10.2816	10.2807	10.2796	10.2792	10.2797	10.2801
16.40 mm	10.3908	10.2800	10.2784	10.2775	10.2773	10.2778	10.2780
17.60 mm	10.3903	10.2796	10.2780	10.2772	10.2777	10.2781	10.2785
18.80 mm	10.3911	10.2804	10.2792	10.2784	10.2780	10.2786	10.2790
20.00 mm	10.3897	10.2795	10.2783	10.2776	10.2770	10.2779	10.2786
21.20 mm	10.3906	10.2809	10.2790	10.2781	10.2783	10.2787	10.2791
22.40 mm	10.3926	10.2813	10.2802	10.2794	10.2791	10.2796	10.2798
23.60 mm	10.3910	10.2794	10.2781	10.2774	10.2778	10.2783	10.2789
24.80 mm	10.3923	10.2806	10.2795	10.2788	10.2783	10.2786	10.2790
ENSEMBLE	10.3915	10.2802	10.2790	10.2782	10.2784	10.2788	10.2793

TABLEAU 3.24 : Permittivité statique à T= 29.400 °C

Freq. Haut.	0.1 KHz	1 KHz	10 KHz	20 KHz	50 KHz	75 KHz	100 KHz
14.00 mm	10.3926	10.2812	10.2801	10.2793	10.2790	10.2794	10.2803
15.20 mm	10.3940	10.2822	10.2810	10.2804	10.2800	10.2805	10.2812
16.40 mm	10.3916	10.2798	10.2790	10.2783	10.2781	10.2786	10.2788
17.60 mm	10.3897	10.2802	10.2793	10.2784	10.2778	10.2786	10.2789
18.80 mm	10.3907	10.2810	10.2801	10.2794	10.2788	10.2791	10.2793
20.00 mm	10.3902	10.2804	10.2796	10.2786	10.2784	10.2787	10.2790
21.20 mm	10.3915	10.2809	10.2801	10.2795	10.2789	10.2793	10.2796
22.40 mm	10.3931	10.2815	10.2806	10.2800	10.2797	10.2801	10.2806
23.60 mm	10.3901	10.2797	10.2785	10.2777	10.2779	10.2783	10.2791
24.80 mm	10.3911	10.2807	10.2795	10.2790	10.2787	10.2791	10.2795
ENSEMBLE	10.3908	10.2804	10.2793	10.2788	10.2791	10.2796	10.2798

TABLEAU 3.25 : Permittivité statique à T= 29.350 °C

Freq. Haut.	0.1 KHz	1 KHz	10 KHz	20 KHz	50 KHz	75 KHz	100 KHz
14.00 mm	10.3939	10.2821	10.2807	10.2800	10.2797	10.2804	10.2810
15.20 mm	10.3945	10.2825	10.2812	10.2804	10.2799	10.2809	10.2816
16.40 mm	10.3921	10.2804	10.2796	10.2792	10.2780	10.2784	10.2789
17.60 mm	10.3926	10.2810	10.2801	10.2788	10.2790	10.2793	10.2797
18.80 mm	10.3916	10.2805	10.2791	10.2783	10.2780	10.2785	10.2790
20.00 mm	10.3910	10.2811	10.2795	10.2784	10.2788	10.2791	10.2794
21.20 mm	10.3920	10.2799	10.2785	10.2778	10.2781	10.2785	10.2789
22.40 mm	10.3933	10.2819	10.2811	10.2803	10.2802	10.2807	10.2810
23.60 mm	10.3914	10.2802	10.2790	10.2784	10.2789	10.2798	10.2793
24.80 mm	10.3931	10.2813	10.2800	10.2791	10.2786	10.2792	10.2796
ENSEMBLE	10.3927	10.2810	10.2793	10.2790	10.2797	10.2795	10.2802

TABLEAU 3.26 : Permittivité statique à T= 29.300 °C

Freq. Haut.	0.1 KHz	1 KHz	10 KHz	20 KHz	50 KHz	75 KHz	100 KHz
14.00 mm	10.3931	10.2818	10.2810	10.2803	10.2801	10.2807	10.2808
15.20 mm	10.3945	10.2831	10.2813	10.2805	10.2808	10.2814	10.2820
16.40 mm	10.3922	10.2806	10.2793	10.2788	10.2784	10.2788	10.2790
17.60 mm	10.3929	10.2816	10.2804	10.2795	10.2790	10.2796	10.2800
18.80 mm	10.3922	10.2807	10.2792	10.2786	10.2796	10.2799	10.2803
20.00 mm	10.3933	10.2815	10.2802	10.2797	10.2795	10.2801	10.2808
21.20 mm	10.3928	10.2810	10.2801	10.2790	10.2787	10.2792	10.2796
22.40 mm	10.3940	10.2827	10.2813	10.2804	10.2806	10.2811	10.2817
23.60 mm	10.3920	10.2806	10.2790	10.2785	10.2789	10.2794	10.2797
24.80 mm	10.3930	10.2817	10.2805	10.2795	10.2799	10.2806	10.2810
ENSEMBLE	10.3929	10.2808	10.2796	10.2791	10.2800	10.2810	10.2804

TABLEAU 3.27 : Permittivité statique à T= 29.250°C

Freq. Haut.	0.1 KHz	1 KHz	10 KHz	20 KHz	50 KHz	75 KHz	100 KHz
14.00 mm	10.3927	10.2825	10.2811	10.2795	10.2793	10.2802	10.2805
15.20 mm	10.3953	10.2837	10.2816	10.2805	10.2808	10.2814	10.2824
16.40 mm	10.3932	10.2808	10.2792	10.2784	10.2789	10.2791	10.2793
17.60 mm	10.3937	10.2813	10.2802	10.2790	10.2794	10.2799	10.2802
18.80 mm	10.3926	10.2803	10.2792	10.2786	10.2790	10.2795	10.2798
20.00 mm	10.3933	10.2809	10.2796	10.2791	10.2794	10.2798	10.2801
21.20 mm	10.3938	10.2803	10.2789	10.2784	10.2792	10.2795	10.2799
22.40 mm	10.3948	10.2828	10.2806	10.2803	10.2813	10.2817	10.2820
23.60 mm	10.3930	10.2810	10.2787	10.2783	10.2792	10.2790	10.2793
24.80 mm	10.3938	10.2811	10.2802	10.2790	10.2786	10.2794	10.2797
ENSEMBLE	10.3930	10.2816	10.2804	10.2793	10.2790	10.2796	10.2808

TABLEAU 3.28 : Permittivité statique à T= 29.240 °C

Freq. Haut.	0.1 KHz	1 KHz	10 KHz	20 KHz	50 KHz	75 KHz	100 KHz
14.00 mm	10.3943	10.2836	10.2821	10.2817	10.2806	10.2809	10.2813
15.20 mm	10.3970	10.2854	10.2839	10.2822	10.2818	10.2825	10.2831
16.40 mm	10.3926	10.2811	10.2804	10.2801	10.2795	10.2787	10.2790
17.60 mm	10.3940	10.2823	10.2814	10.2809	10.2805	10.2807	10.2812
18.80 mm	10.3932	10.2818	10.2814	10.2810	10.2796	10.2792	10.2796
20.00 mm	10.3950	10.2823	10.2815	10.2812	10.2807	10.2808	10.2810
21.20 mm	10.3938	10.2827	10.2821	10.2813	10.2806	10.2800	10.2808
22.40 mm	10.3966	10.2837	10.2831	10.2822	10.2814	10.2820	10.2828
23.60 mm	10.3945	10.2821	10.2810	10.2803	10.2797	10.2794	10.2801
24.80 mm	10.3958	10.2830	10.2822	10.2815	10.2803	10.2806	10.2811
ENSEMBLE	10.3957	10.2836	10.2824	10.2812	10.2808	10.2802	10.2809



TABLEAU 3.29 : Permittivité statique à T= 29.230 °C

Freq. Haut.	0.1 KHz	1 KHz	10 KHz	20 KHz	50 KHz	75 KHz	100 KHz
14.00 mm	10.3968	10.2837	10.2827	10.2820	10.2814	10.2805	10.2807
15.20 mm	10.4006	10.2867	10.2842	10.2830	10.2824	10.2822	10.2831
16.40 mm	10.3946	10.2825	10.2815	10.2811	10.2806	10.2794	10.2790
17.60 mm	10.3953	10.2820	10.2810	10.2804	10.2798	10.2795	10.2803
18.80 mm	10.3964	10.2826	10.2823	10.2813	10.2808	10.2794	10.2801
20.00 mm	10.3956	10.2819	10.2812	10.2805	10.2798	10.2792	10.2796
21.20 mm	10.3948	10.2826	10.2821	10.2813	10.2807	10.2795	10.2803
22.40 mm	10.3984	10.2831	10.2830	10.2825	10.2818	10.2814	10.2824
23.60 mm	10.3961	10.2830	10.2822	10.2810	10.2803	10.2796	10.2799
24.80 mm	10.3970	10.2833	10.2825	10.2819	10.2812	10.2803	10.2807
ENSEMBLE	10.3963	10.2827	10.2820	10.2814	10.2806	10.2798	10.2813

TABLEAU 3.30 : Permittivité statique à T= 29.225 °C

Freq. Haut.	0.1 KHz	1 KHz	10 KHz	20 KHz	50 KHz	75 KHz	100 KHz
14.00 mm	10.3977	10.2834	10.2828	10.2824	10.2817	10.2815	10.2822
15.20 mm	10.4022	10.2862	10.2854	10.2847	10.2835	10.2824	10.2843
16.40 mm	10.3953	10.2833	10.2826	10.2819	10.2805	10.2793	10.2796
17.60 mm	10.3975	10.2836	10.2830	10.2821	10.2814	10.2812	10.2804
18.80 mm	10.3976	10.2833	10.2828	10.2821	10.2817	10.2805	10.2810
20.00 mm	10.3969	10.2841	10.2835	10.2826	10.2813	10.2810	10.2807
21.20 mm	10.3957	10.2844	10.2834	10.2829	10.2815	10.2809	10.2813
22.40 mm	10.4011	10.2853	10.2844	10.2839	10.2831	10.2824	10.2831
23.60 mm	10.3984	10.2841	10.2832	10.2830	10.2820	10.2813	10.2806
24.80 mm	10.3975	10.2847	10.2839	10.2834	10.2821	10.2809	10.2813
ENSEMBLE	10.3985	10.2855	10.2846	10.2840	10.2829	10.2809	10.2815

TABLEAU 3.31 : Permittivité statique à T= 29.220 °C

Freq. Haut.	0.1 KHz	1 KHz	10 KHz	20 KHz	50 KHz	75 KHz	100 KHz
14.00 mm	10.4009	10.2875	10.2864	10.2856	10.2838	10.2827	10.2822
15.20 mm	10.4029	10.2873	10.2858	10.2850	10.2837	10.2833	10.2826
16.40 mm	10.3988	10.2866	10.2854	10.2849	10.2825	10.2810	10.2813
17.60 mm	10.3994	10.2857	10.2846	10.2836	10.2825	10.2807	10.2816
18.80 mm	10.3991	10.2863	10.2851	10.2843	10.2832	10.2818	10.2818
20.00 mm	10.4007	10.2860	10.2851	10.2838	10.2831	10.2823	10.2819
21.20 mm	10.4016	10.2873	10.2859	10.2845	10.2829	10.2812	10.2824
22.40 mm	10.3996	10.2855	10.2849	10.2840	10.2831	10.2820	10.2821
23.60 mm	10.3987	10.2849	10.2841	10.2827	10.2820	10.2813	10.2810
24.80 mm	10.4010	10.2860	10.2848	10.2840	10.2827	10.2810	10.2816
ENSEMBLE	10.3998	10.2864	10.2858	10.2841	10.2826	10.2817	10.2819

TABLEAU 3.32 : Permittivité statique à T= 29.218 °C

Freq. Haut.	0.1 KHz	1 KHz	10 KHz	20 KHz	50 KHz	75 KHz	100 KHz
14.00 mm	10.4028	10.2883	10.2871	10.2855	10.2837	10.2816	10.2819
15.20 mm	10.4033	10.2887	10.2868	10.2860	10.2846	10.2838	10.2832
16.40 mm	10.3996	10.2856	10.2847	10.2830	10.2819	10.2812	10.2816
17.60 mm	10.4006	10.2864	10.2849	10.2835	10.2820	10.2825	10.2820
18.80 mm	10.4013	10.2871	10.2856	10.2837	10.2832	10.2821	10.2828
20.00 mm	10.4003	10.2867	10.2851	10.2846	10.2827	10.2820	10.2823
21.20 mm	10.4009	10.2871	10.2859	10.2840	10.2825	10.2818	10.2820
22.40 mm	10.4018	10.2866	10.2851	10.2844	10.2835	10.2833	10.2830
23.60 mm	10.4004	10.2861	10.2848	10.2840	10.2830	10.2822	10.2816
24.80 mm	10.4020	10.2872	10.2863	10.2847	10.2832	10.2825	10.2821
ENSEMBLE	10.4005	10.2866	10.2855	10.2843	10.2838	10.2823	10.2816

TABLEAU 3.33 : Permittivité statique à T= 29.216 °C

Freq. Haut.	0.1 KHz	1 KHz	10 KHz	20 KHz	50 KHz	75 KHz	100 KHz
14.00 mm	10.4021	10.2888	10.2871	10.2862	10.2848	10.2833	10.2818
15.20 mm	10.4031	10.2892	10.2874	10.2860	10.2845	10.2836	10.2826
16.40 mm	10.4011	10.2863	10.2854	10.2842	10.2828	10.2817	10.2809
17.60 mm	10.4006	10.2860	10.2851	10.2837	10.2832	10.2820	10.2806
18.80 mm	10.4022	10.2870	10.2856	10.2844	10.2830	10.2821	10.2811
20.00 mm	10.4016	10.2871	10.2860	10.2845	10.2837	10.2825	10.2808
21.20 mm	10.4014	10.2866	10.2858	10.2846	10.2834	10.2817	10.2813
22.40 mm	10.4005	10.2872	10.2860	10.2849	10.2834	10.2822	10.2819
23.60 mm	10.3995	10.2859	10.2846	10.2840	10.2833	10.2814	10.2803
24.80 mm	10.4011	10.2870	10.2858	10.2851	10.2837	10.2828	10.2810
ENSEMBLE	10.4013	10.2861	10.2857	10.2844	10.2830	10.2822	10.2815

TABLEAU 3.34 : Permittivité statique à T= 29.215 °C

Freq. Haut.	0.1 KHz	1 KHz	10 KHz	20 KHz	50 KHz	75 KHz	100 KHz
14.00 mm	10.4027	10.2882	10.2865	10.2853	10.2833	10.2826	10.2815
15.20 mm	10.4041	10.2888	10.2871	10.2850	10.2838	10.2830	10.2826
16.40 mm	10.4014	10.2868	10.2853	10.2840	10.2828	10.2815	10.2808
17.60 mm	10.4008	10.2866	10.2850	10.2837	10.2826	10.2820	10.2804
18.80 mm	10.4019	10.2870	10.2858	10.2850	10.2842	10.2826	10.2811
20.00 mm	10.4024	10.2881	10.2860	10.2848	10.2836	10.2820	10.2814
21.20 mm	10.4028	10.2868	10.2855	10.2839	10.2825	10.2813	10.2810
22.40 mm	10.4031	10.2883	10.2867	10.2851	10.2835	10.2827	10.2824
23.60 mm	10.4014	10.2870	10.2859	10.2841	10.2832	10.2814	10.2806
24.80 mm	10.4020	10.2874	10.2862	10.2848	10.2833	10.2822	10.2812
ENSEMBLE	10.4027	10.2874	10.2861	10.2840	10.2832	10.2816	10.2810

TABLEAU 3.35 : Permittivité statique à T= 29.214 °C

Freq. Haut.	0.1 KHz	1 KHz	10 KHz	20 KHz	50 KHz	75 KHz	100 KHz
14.00 mm	10.4031	10.2888	10.2867	10.2855	10.2842	10.2830	10.2823
15.20 mm	10.4047	10.2893	10.2878	10.2863	10.2849	10.2840	10.2830
16.40 mm	10.4023	10.2870	10.2857	10.2848	10.2833	10.2825	10.2816
17.60 mm	10.4032	10.2864	10.2850	10.2841	10.2827	10.2818	10.2813
18.80 mm	10.4012	10.2871	10.2857	10.2844	10.2830	10.2822	10.2815
20.00 mm	10.4031	10.2874	10.2862	10.2847	10.2832	10.2820	10.2810
21.20 mm	10.4022	10.2874	10.2860	10.2852	10.2839	10.2826	10.2813
22.40 mm	10.4036	10.2878	10.2865	10.2857	10.2841	10.2834	10.2820
23.60 mm	10.4009	10.2866	10.2848	10.2840	10.2826	10.2813	10.2802
24.80 mm	10.4033	10.2881	10.2869	10.2855	10.2842	10.2825	10.2808
ENSEMBLE	10.4041	10.2883	10.2864	10.2850	10.2829	10.2817	10.2813

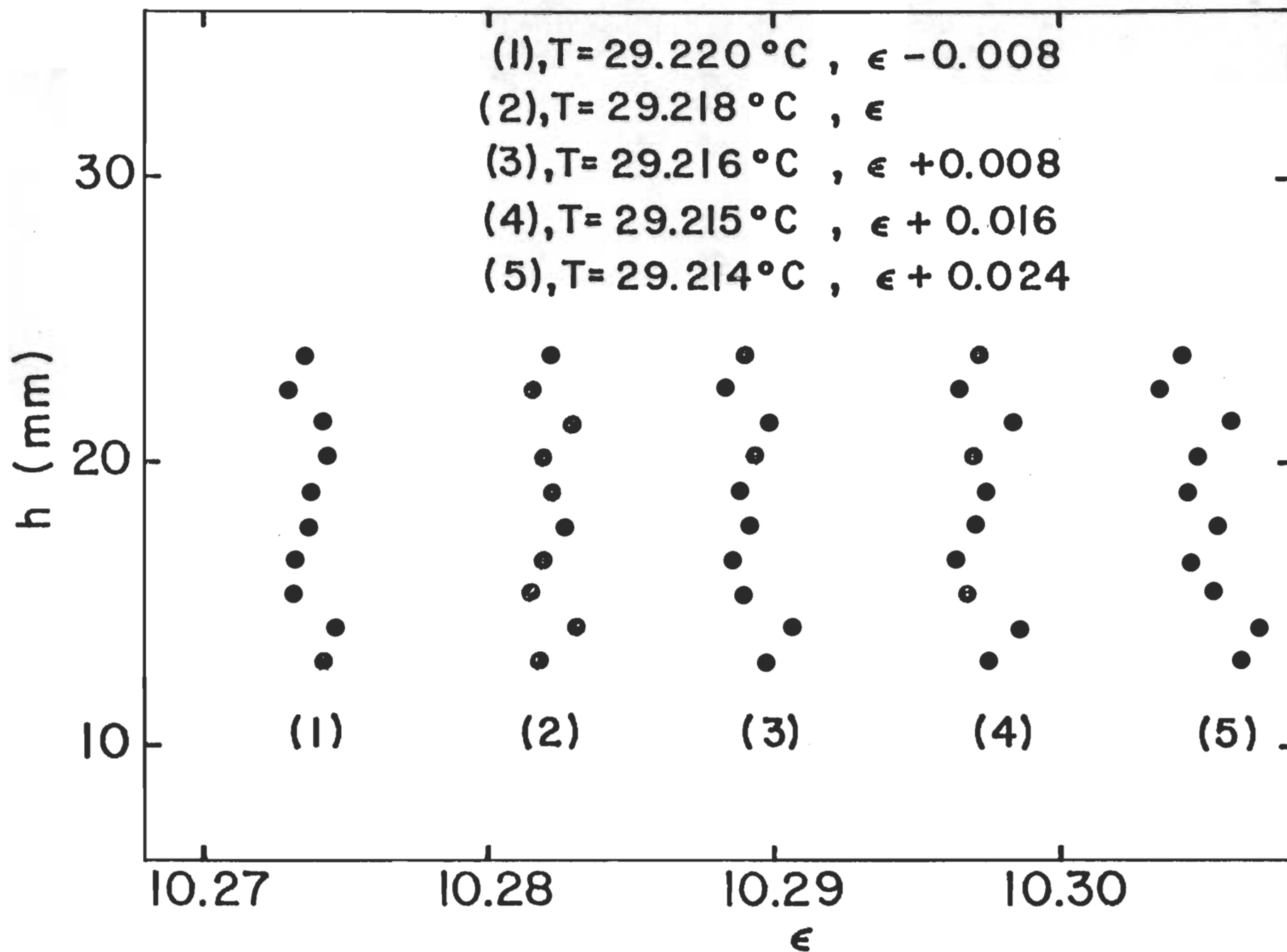
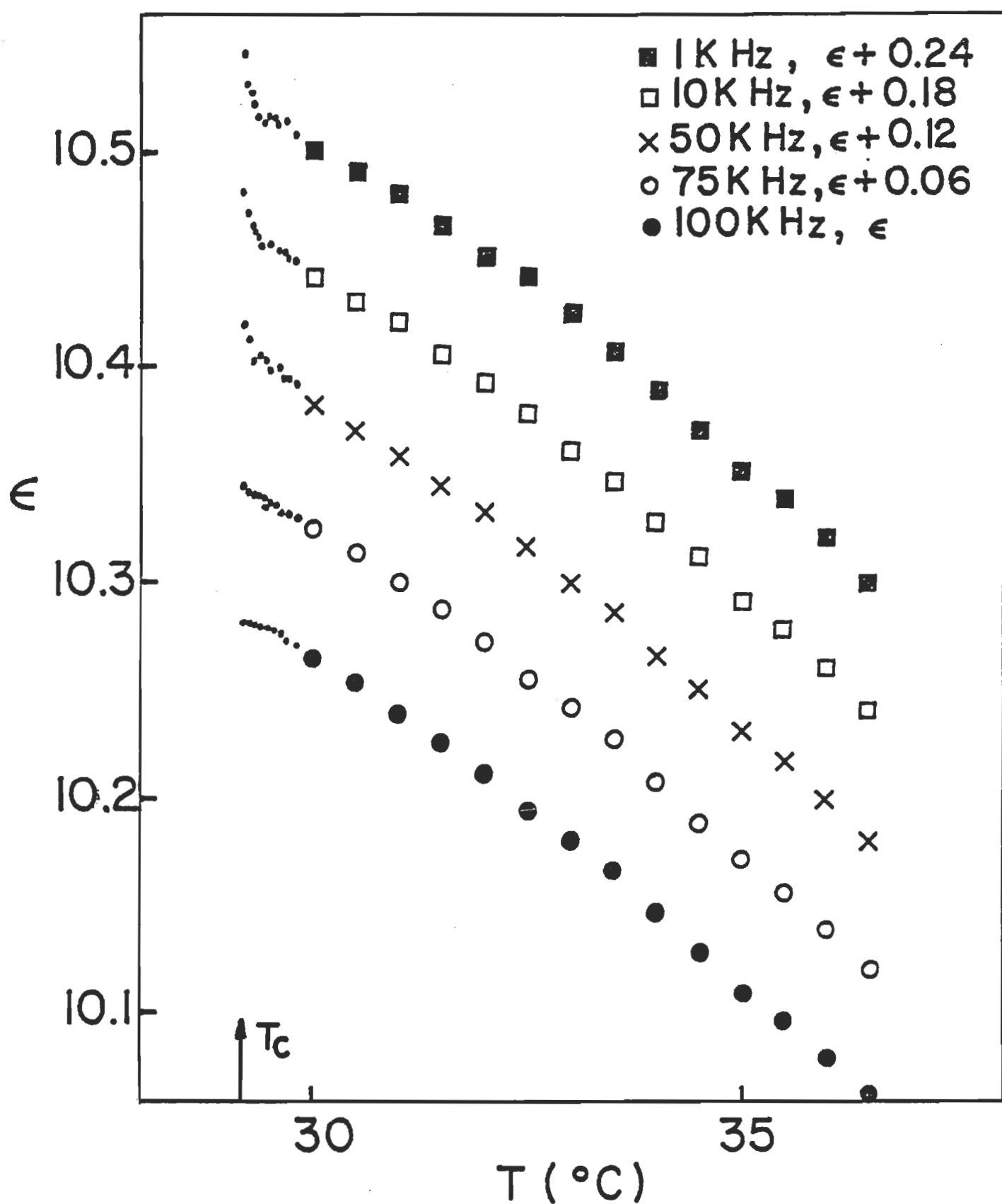


Figure 3.2 : Dépendance en hauteur de la permittivité statique.





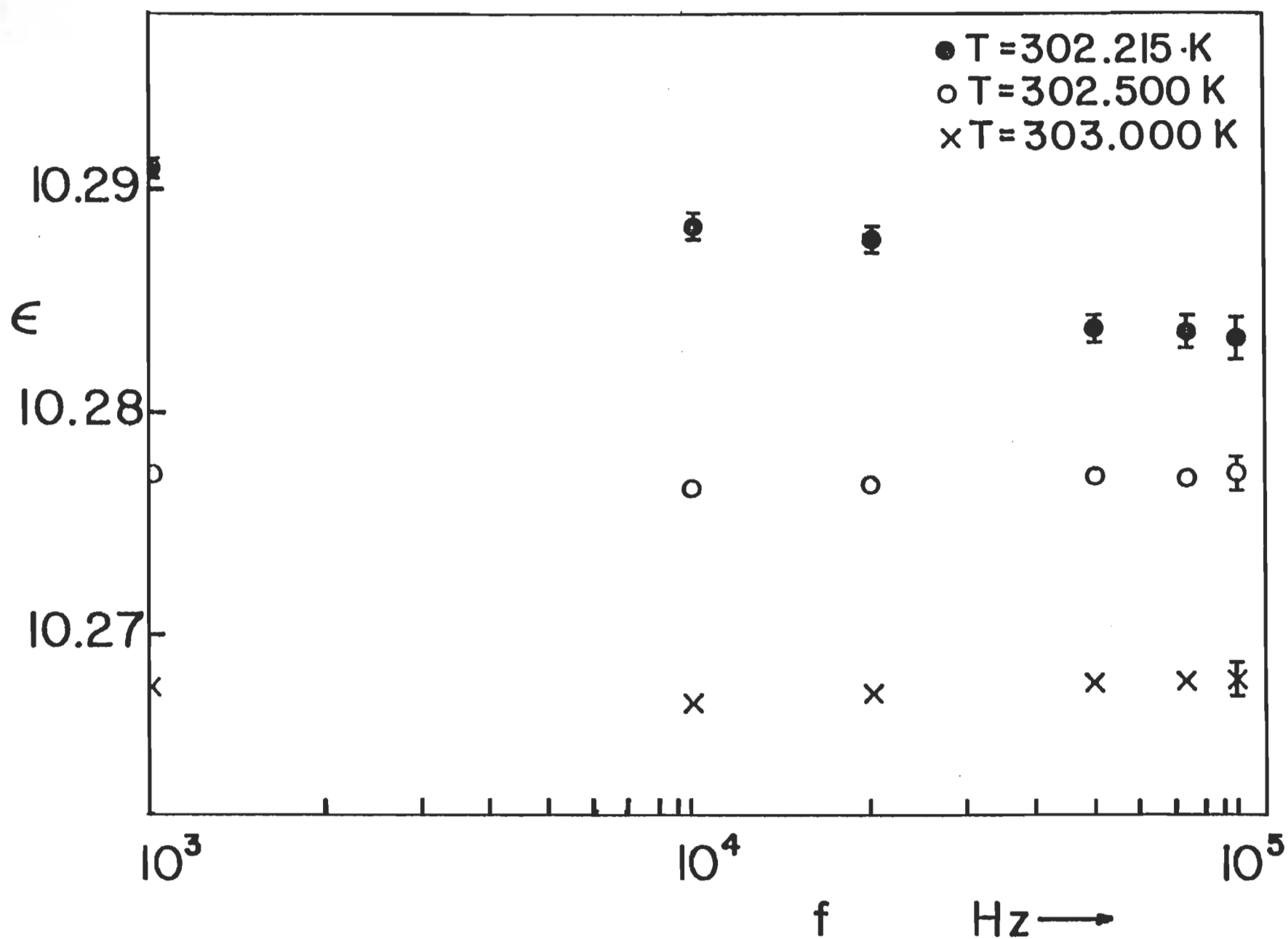


Figure 3.4 : Dépendance fréquentielle de la permittivité statique.

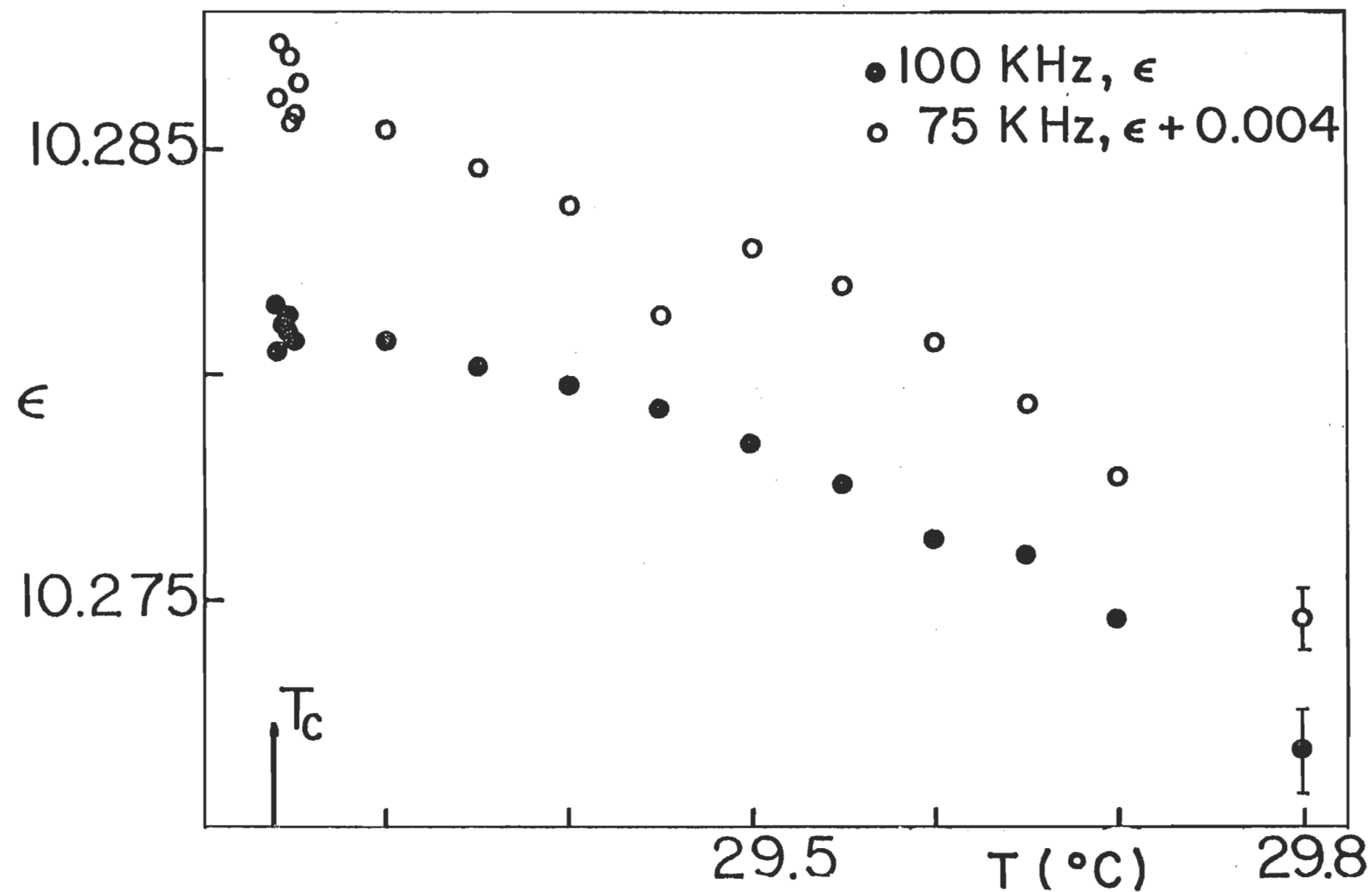


Figure 3.5 : Dépendance en T au voisinage de  $T_c$  de la permittivité à 75 et 100 KHz.

## CHAPITRE. IV

### DISCUSSION

Dans la présente section, nous discutons les résultats tels que déduits directement de l'expérimentation ainsi que ceux obtenus à la suite de comparaison avec les modèles théoriques. Pour ce faire, nous suivrons l'ordre des étapes de la procédure expérimentale définie dans la section II.3.

#### 1. Détermination des paramètres critiques

La méthode visuelle consistant à relever la température d'apparition du ménisque pour différentes compositions données du mélange, nous permet de tracer la courbe de coexistence de phases donnée en Fig. 3.1. Les valeurs déduites pour les paramètres critiques sont:

$$X_c = 51.7\% \text{ masse de nitrobenzène}$$

$$T_c = 29.20 \pm 0.04^\circ\text{C}$$

Ces valeurs sont en bon accord avec celles rapportées par Debye et Kleboth<sup>24</sup> ( $T_c = 29.16^\circ\text{C}$  et même  $X_c$ ). Notre valeur de  $T_c$  est cependant plus petite que celles citées par Konecki<sup>8</sup> et par Lubezky et McIntosh<sup>5</sup>. Pour ces derniers, la valeur relativement élevée de la température critique ( $T_c = 30.4^\circ\text{C}$ ) peut s'expliquer par le fait que leur purification du nitrobenzène commercial se réduit à

éliminer les traces d'eau uniquement et que la présence d'autres impuretés telles les nitrophénols très difficile à enlever, peut modifier substantiellement la température critique.

La représentation théorique de la courbe de coexistence de phases est une loi d'échelle<sup>16</sup>, caractérisée par l'exposant critique  $\beta$  de la variation du paramètre d'ordre:

$$P - P_c \approx |T - T_c|^\beta \quad (\text{IV.1})$$

Pour les mélanges binaires liquides, le paramètre d'ordre correspond à la fraction volumique ou parfois à la fraction massique d'un des deux constituants du mélange. Le choix ne peut être fait qu'après avoir porté en graphique le diagramme de phases.

Dans la Fig. 4.1, nous portons en graphique la composition  $x\%$  masse de nitrobenzène en fonction de  $(T - T_c)^\beta$ . Les valeurs des paramètres critiques  $T_c$  et  $X_c$  sont celles que nous avons déduites de la Fig. 3.1. Nous avons pris pour l'exposant critique  $\beta$ , la valeur déduite de la théorie du groupe de renormalisation<sup>34</sup> ( $\beta = 0.325$ ). Tous les points à l'exception d'un seul se trouvent, en tenant compte de leurs limites d'incertitude dont nous donnons un exemple de calcul en annexe B, sur deux demi-droites. Ceci prouve la validité de l'utilisation de la méthode visuelle pour déterminer la courbe de coexistence de phases. Les valeurs utilisées pour les paramètres critiques sont consistantes avec la représentation théorique.

Une analyse plus détaillée de la courbe de coexistence consiste à déterminer les valeurs des paramètres ajustables  $A$  et  $\beta$  de l'équation IV.1 qui permettent à cette dernière de décrire adéquatement l'ensemble des données expérimentales indiquées dans le tableau 3.1 (curve fitting). Nous ne pouvons faire une telle analyse car nous ne disposons pas d'assez de points expérimen-

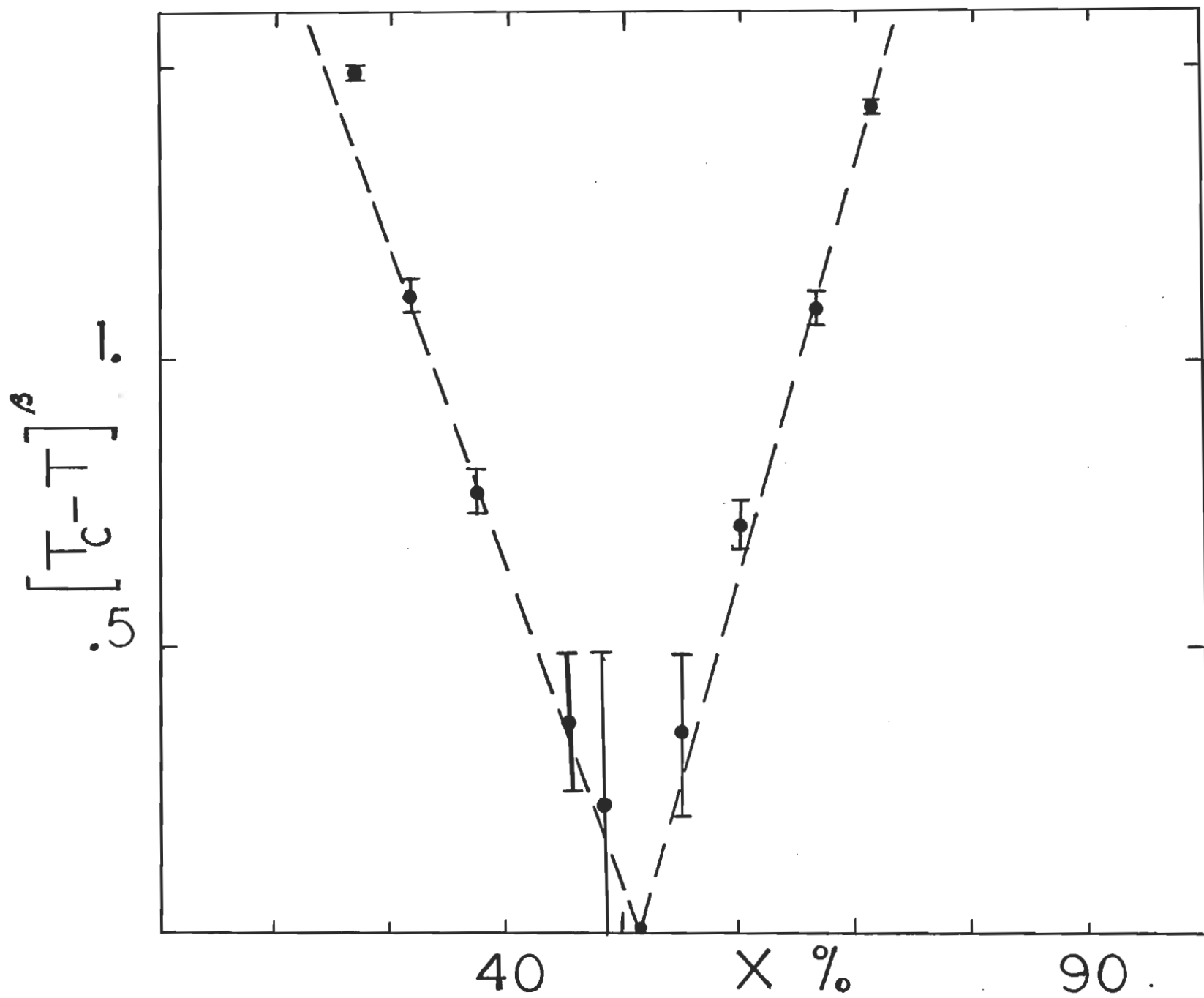


Figure 4.1 : Loi d'échelle de la courbe de coexistence de phases.

taux (10 en tout). Ceci se reflète sur la détermination des paramètres ajustables dont les incertitudes telles qu'évaluées par l'ordinateur sont beaucoup trop grandes; rendant superflue toute comparaison avec les valeurs théoriques.

## 2. Permittivité statique du mélange au point critique

Notre étude du comportement de la permittivité statique  $\epsilon$  du mélange nitrobenzène-isooctane a été effectuée le long de l'isochore critique, donc en fonction de la température  $T$  loin et au voisinage de la température critique  $T_c$ , et cela lorsque la composition du mélange est critique (51.7% masse nitrobenzène).

L'ensemble de nos résultats expérimentaux de la permittivité statique en fonction de la température  $T$ , de la fréquence  $f$  et de la hauteur  $h$ , sont rapportés dans les tableaux 3.2 à 3.35 inclusivement, avec des représentations graphiques partielles dans les figures 3.2 à 3.5.

Dans ce qui suit, nous discutons d'abord l'influence de la hauteur  $h$  sur  $\epsilon$  au voisinage de  $T_c$  qui est une source d'informations sur les effets de gravité; puis des influences simultanées de la fréquence et de la température sur la permittivité du mélange critique.

### 2.1 Effets de Gravité

La dépendance en hauteur de la permittivité statique d'un système homogène, permet d'étudier directement les effets de gravité.

La Fig. 3.2 représente cette dépendance de  $\epsilon$  en fonction de la hauteur  $h$  pour des températures voisines de la température critique. Nous remarquons de faibles variations dans  $\epsilon(h)$  pour chaque température, mais que celles-ci gardent le même sens et une amplitude quasi-constante en fonction de  $T$ .

Ces variations peuvent être dues à de faibles erreurs lors de la calibration des condensateurs. Nous n'observons cependant pas de variation systématique dans la dépendance en hauteur de  $\epsilon$ , et ce pour des températures très proches de la température critique. Ceci indique que dans le domaine où nous avons effectué nos mesures, c'est-à-dire à l'intérieur d'une région de 12 mm se situant de part et d'autre de la surface de séparation lorsqu'elle apparaît au dessous de  $T_c$ , il n'y a pas de gradients de composition et ce même à quelques millièmes de degrés au-dessus de  $T_c$ .

Cette absence de gradients de composition dans un mélange binaire liquide au voisinage du point critique a été également constatée par Beysens<sup>39</sup> sur un système similaire au nôtre (nitroéthane-isooctane) et par Jacobs et Greer<sup>40</sup> sur un autre système (polystyrène-cyclohexane).

Lors de transitions de phases liquide-gaz dans les fluides purs, des gradients de densité importants ont été observés et il a été relativement facile de les mesurer au voisinage du point critique. Le récent article de Moldover et al<sup>41</sup> présente une étude détaillée des différentes expérimentations pour étudier les effets de gravité dans les fluides au point critique, ainsi que les expressions théoriques qui permettent d'estimer ces effets. Dans le cas de transitions liquide-liquide, les gradients de composition qui peuvent apparaître dans les mélanges nécessitent des temps très longs pour leur formation. De fait, les gradients de composition dans les liquides originent de l'effet combiné de la sédimentation due à la gravité et de la diffusion due à la viscosité. Dans les mélanges binaires liquides, ce sont les temps de relaxation de la diffusion qui sont très longs (pouvant atteindre jusqu'à 1 mois) et qui dépendent fortement de la nature des composants du mélange, qui rendent la détection de ces effets de gravité très difficile.



## 2.2 Effet de point critique sur la permittivité statique

Comme nous n'avons pas observé de gradients de composition dans le mélange, dans tout le reste de cette discussion, nous ne considérerons que la permittivité statique du mélange déduite des mesures de l'ensemble des condensateurs, et l'indiqueront par  $\epsilon$ .

Dans la Fig. 3.3, la dépendance en température de  $\epsilon$  pour différentes fréquences, montre au voisinage de la température critique  $T_c$  et pour des fréquences  $f \leq 50\text{KHz}$ , des augmentations rapides (pics). La nature de ces comportements peut être mieux appréciée sur la Fig. 3.4 où sont portées en graphique les dépendances en fréquence de  $\epsilon$  pour différentes températures. Pour  $T = 29.215^\circ\text{C}$ , qui est une température très voisine de la température critique, la courbe  $\epsilon(f)$  montre une dispersion à basse-fréquence dont la fréquence limite se situerait autour de 75 KHz. D'un point de vue qualitatif, ces constatations confirment les observations de Thoen et al.<sup>9</sup> sur un système polaire-non polaire (benzonitrile-isooctane) qui sur bien des aspects, est semblable au nôtre (nitrobenzène-isooctane).

Des graphiques plus détaillés de  $\epsilon(T)$  au voisinage de  $T_c$  pour des fréquences de 75 KHz et de 100 KHz, sont présentés dans la Fig. 3.5. En tenant compte des incertitudes expérimentales, la dépendance de  $\epsilon$  en température est consistante pour les deux fréquences. Nous prenons donc l'ensemble des valeurs de  $\epsilon$  en fonction de la température  $T$  prises à 100 KHz comme représentant le comportement critique de la permittivité statique réelle du mélange. Cet ensemble de données est analysé en termes des expressions théoriques présentées dans la section I.

Pour une meilleure compréhension, nous présentons dans ce qui suit, un rappel des expressions théoriques pour  $\epsilon$  le long de l'isochore critique,

suivi de la méthode d'analyse des données en termes de ces équations ainsi que des résultats obtenus à la suite des différentes analyses et leur comparaison avec les valeurs théoriques.

### 2.2.1 Rappel

Bien que d'approches très différentes, les prédictions théoriques de Stell et Høye<sup>11</sup> et de Goulon et al.<sup>13</sup> pour le comportement asymptotique de  $\epsilon$  le long de l'isochore critique d'un fluide ou d'un mélange binaire, se résument à :

$$\epsilon \simeq \epsilon_c + A t^\theta \quad (\text{IV } 2)$$

où  $\epsilon_c$  est la permittivité statique à la température critique  $T_c$ ,  $t$  est la température réduite ( $t = (T - T_c)/T_c$ ),  $\theta$  l'exposant critique de la permittivité statique relié à l'exposant critique  $\alpha$  de la chaleur spécifique par  $\theta = 1 - \alpha$ , et  $A$  est une constante.

Cette expression IV 2 ne s'applique qu'au voisinage de la température critique  $T_c$ . Pour couvrir un domaine de température plus grand, il faut ajouter à cette expression un terme qui reflète le comportement linéaire en  $T$  loin de  $T_c$  du diamètre de la courbe de coexistence :

$$\epsilon = \epsilon_c + A t^\theta + B t \quad (\text{IV } 3)$$

Dans le cas présent, le mélange étudié est constitué d'un corps non polaire (isooctane) et d'un corps polaire (nitrobenzène) dont la présence est à l'origine d'une contribution dipolaire pour  $\epsilon$ . Cette contribution, exprimée en fonction de la température réduite prend la forme de  $D/(1+t)$ <sup>43</sup>.

Lors de notre expérimentation,  $t$  n'excède pas  $2.4 \times 10^{-2}$ . La contribution dipolaire peut donc être développée en série de puissance de  $t$ . Au premier ordre, elle s'écrit  $D(1-t)$ . Elle est donc adéquatement prise en considération dans le terme linéaire de l'équation IV.3.

Récemment, Sengers et al<sup>37</sup> ont obtenu pour  $\epsilon$  le long de l'isochore critique d'un mélange binaire liquide, une expression qui contient un terme de correction d'échelle (correction-to-scaling) en appliquant le principe de l'universalité du point critique au comportement thermodynamique des fluides et des mélanges liquides en présence d'un champ électrique. Pour des températures supérieures à la température critique  $T_c$ , ils ont obtenu pour  $\epsilon$ , une expression de la forme:

$$\epsilon \simeq A_0 + A_1 t^\theta + B_1 t + C_1 t^{\theta+\Delta} + \dots \quad (\text{IV } 4)$$

où  $\Delta$  avec une valeur théorique de 0.50<sup>34</sup> est l'exposant pour la correction d'échelle (correction-to-scaling exponent). L'exposant critique  $\theta$  est identique à celui défini dans l'équation IV.3 ( $=1-\alpha$ ). Il est à remarquer que dans cette expression le terme linéaire est obtenu directement de la dérivation.

Pour l'essentiel, les équations IV.3 et IV.4 constitueront les expressions théoriques en termes desquelles nous analyserons les données expérimentales.

### 2.2.2 Méthode d'analyse des données

L'ensemble des valeurs de  $\epsilon$  en fonction de  $T$ , obtenu à 100 KHz, est analysé selon les deux équations IV.3 et IV.4 au moyen du programme des moindres carrés non-linéaires N.L.W.T.<sup>42</sup>.

Comme les points expérimentaux ne sont pas entachés des mêmes incertitudes, ils n'ont pas la même influence sur la détermination de l'équation représentative, et devront donc être pondérés. Dans la version modifiée du programme N.L.W.T., le poids d'un point expérimental est égal à l'inverse de la variance  $\text{Var}(\epsilon)_i$ :

$$\omega_i = 1 / \text{Var}(\epsilon)_i \quad (\text{IV } 5)$$

Pour la détermination de la variance des points expérimentaux, nous admettons que lors de notre expérience, nous avons 2 sources d'erreurs: erreurs dans la détermination de la permittivité statique et erreurs dans les mesures de température, caractérisées toutes deux par leurs déviations standard  $\sigma(\epsilon)$  et  $\sigma(T)$  respectivement. Utilisant les lois de propagation d'erreurs, nous écrivons la déviation standard du point expérimental comme:

$$\sigma_i = \sigma(\epsilon)_i + \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial T}\right)_i \sigma(T)_i \quad (\text{IV } 6)$$

Les 2 sources d'erreurs étant indépendantes, le facteur de corrélation  $\rho$  est nul, et donc la variance ne contiendra pas de produits croisés (du genre  $\sigma(\epsilon)_i \times \sigma(T)_i$ ); ce qui donne :

$$\text{Var}(\epsilon)_i = \sigma(\epsilon)_i^2 + \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial T}\right)_i^2 \times \sigma(T)_i^2 \quad (\text{IV } 7)$$

L'estimation des différents paramètres pour évaluer  $\text{Var}(\epsilon)_i$  se fait comme suit:

- $\sigma(\epsilon)_i$  est constante et est égale à  $6 \times 10^{-4}$  (voir Sec. III)
- $\sigma(T)_i$  est de  $1 \times 10^{-2}$  pour  $30.0^\circ\text{C} \leq T \leq 36.5^\circ\text{C}$ ; de  $5 \times 10^{-3}$  pour  $29.35^\circ\text{C} \leq T \leq 29.8^\circ\text{C}$ ; de  $1 \times 10^{-3}$  pour  $29.220^\circ\text{C} \leq T \leq 29.30^\circ\text{C}$  et finalement de  $3 \times 10^{-4}$  pour  $29.214^\circ\text{C} \leq T \leq 29.218^\circ\text{C}$  (voir Sec. III).
- La pente  $\left(\frac{\partial \epsilon}{\partial T}\right)_i$  est évaluée directement à partir des données expérimentales

Nous faisons plusieurs analyses du même ensemble de données selon chacune des 2 équations. La meilleure analyse sera caractérisée par le minimum de la fonction  $X_y^2$  définie par:

$$X_y^2 = \frac{1}{N-p} \sum_{i=1}^N \frac{(\epsilon_i^{\text{expt}} - \epsilon_i^{\text{calc}})^2}{\text{Var}(\epsilon)_i} \quad (\text{IV } 8)$$

où  $N$  est le nombre de points expérimentaux et  $p$  le nombre de paramètres ajustables dans l'équation modèle. Nous donnons en annexe C le programme qui nous permet d'évaluer la fonction  $X_y^2$ , ainsi qu'un exemple d'évaluation.

### 2.2.3. Résultats des différentes analyses et discussion

L'utilisation des équations IV.3 et IV.4 pour l'analyse des données nécessite la connaissance exacte de la température critique  $T_c$ . L'évidence expérimentale nous indique que  $T_c$  devrait être située entre 29.214 °C et 29.213 °C. A cette dernière température nous ne pouvions effectuer des mesures de capacité même après 3 jours d'attente; alors que la première température indiquée est celle de la dernière mesure de capacité dans la phase homogène. Dans ce domaine, les incertitudes sur les mesures de température sont de  $3 \times 10^{-4}$  °C et la valeur de  $T_c$  devrait être donc comprise entre 29.2143 °C et 29.2127 °C. Pour chacune de ces valeurs possibles de  $T_c$ , nous analysons les données selon l'équation IV.3, et déterminons les valeurs des paramètres  $\epsilon_c$ ,  $A$ ,  $B$ , et  $\theta$ . Les résultats de ces différentes analyses sont donnés dans les lignes 1 à 7 du tableau 4.1. Nous indiquons dans la dernière colonne du tableau les valeurs du  $X_y^2$ , et les mettons en graphique en fonction de  $T$  dans la Fig. 4.2. Dans l'annexe D, nous donnons les résultats globaux tels que fournis par l'ordinateur. Les incertitudes sur les paramètres indiquées dans le tableau correspondent à une déviation standard. Nous remarquons que les valeurs des paramètres  $\epsilon_c$ ,  $A$ ,  $B$ , et  $\theta$  ne sont pas sensibles au choix de la température critique. La valeur de  $\epsilon_c$  est constante ( 10.2811 ) et les valeurs des autres paramètres  $A$ ,  $B$  et  $\theta$  augmentent légèrement lorsque la valeur imposée à  $T_c$  augmente. Ceci est dû au fait que  $A$  et  $B$  sont de signes opposés et que le domaine où l'on cherche la température critique est très petit.

La meilleure analyse déterminée par le minimum du  $X_y^2$  ( Tableau 4.1 et Fig. 4.2 ), correspond à  $29.2130 \text{ °C} \leq T_c \leq 29.2134 \text{ °C}$ . Il ne nous a pas été possible de déterminer la température critique  $T_c$  avec plus de précision car la courbe  $X_y^2(T)$  indiquée en Fig. 4.2 est une parabole à accroissement lent, et les valeurs du  $X_y^2$  du tableau 4.1 sont quasi-constantes. La valeur de l'exposant critique  $\theta$  fournie par cette analyse ( $\theta = 0.855 \pm 0.035$ ) est en accord avec les

Tableau 4.1<sup>\*</sup>: Valeurs des paramètres de l'équation IV.3 à la suite des différentes analyses.

Fit	T <sub>c</sub> (°C)	ε <sub>c</sub>	B	A	θ	X <sub>v</sub> <sup>2</sup>
1	(29.2140)	10.2811 ± 1.7 x 10 <sup>-4</sup>	-19.4 ± 2.7	6.1 ± 2.4	0.858 ± 0.035	0.5196
2	(29.2138)	10.2811 ± 1.7 x 10 <sup>-4</sup>	-19.4 ± 2.7	6.1 ± 2.3	0.857 ± 0.035	0.5186
3	(29.2136)	10.2811 ± 1.7 x 10 <sup>-4</sup>	-19.3 ± 2.6	6.0 ± 2.3	0.856 ± 0.035	0.5180
4	(29.2134)	10.2811 ± 1.7 x 10 <sup>-4</sup>	-19.3 ± 2.6	6.0 ± 2.3	0.856 ± 0.035	0.5177
5	(29.2132)	10.2811 ± 1.8 x 10 <sup>-4</sup>	-19.2 ± 2.6	5.9 ± 2.2	0.855 ± 0.035	0.5175
6	(29.2130)	10.2811 ± 1.8 x 10 <sup>-4</sup>	-19.1 ± 2.6	5.9 ± 2.2	0.854 ± 0.035	0.5176
7	(29.2128)	10.2811 ± 1.8 x 10 <sup>-4</sup>	-19.1 ± 2.5	5.8 ± 2.2	0.853 ± 0.035	0.5179
8	(29.2134)	10.2811 ± 1.3 x 10 <sup>-4</sup>	-19.77 ± 0.19	6.42 ± 0.11	(0.862)	0.5164
9	(29.2134)	10.2811 ± 1.3 x 10 <sup>-4</sup>	-19.44 ± 0.19	6.13 ± 0.11	(0.858)	0.5167
10	(29.2132)	10.2811 ± 1.3 x 10 <sup>-4</sup>	-19.78 ± 0.19	6.43 ± 0.11	(0.862)	0.5157
11	(29.2132)	10.2811 ± 1.3 x 10 <sup>-4</sup>	-19.45 ± 0.19	6.14 ± 0.11	(0.858)	0.5161
12	(29.2130)	10.2811 ± 1.3 x 10 <sup>-4</sup>	-19.78 ± 0.19	6.43 ± 0.11	(0.862)	0.5150
13	(29.2130)	10.2811 ± 1.3 x 10 <sup>-4</sup>	-19.45 ± 0.19	6.14 ± 0.11	(0.858)	0.5155
14	(29.2130)	10.2811 ± 1.3 x 10 <sup>-4</sup>	-20.90 ± 0.21	7.42 ± 0.13	(0.875)	0.5250
15	(29.2130)	10.2812 ± 1.3 x 10 <sup>-4</sup>	-22.77 ± 0.25	9.12 ± 0.16	(0.890)	0.5367

\* ) Les parenthèses indiquent que le paramètre est maintenu constant à la valeur indiquée lors de l'analyse.

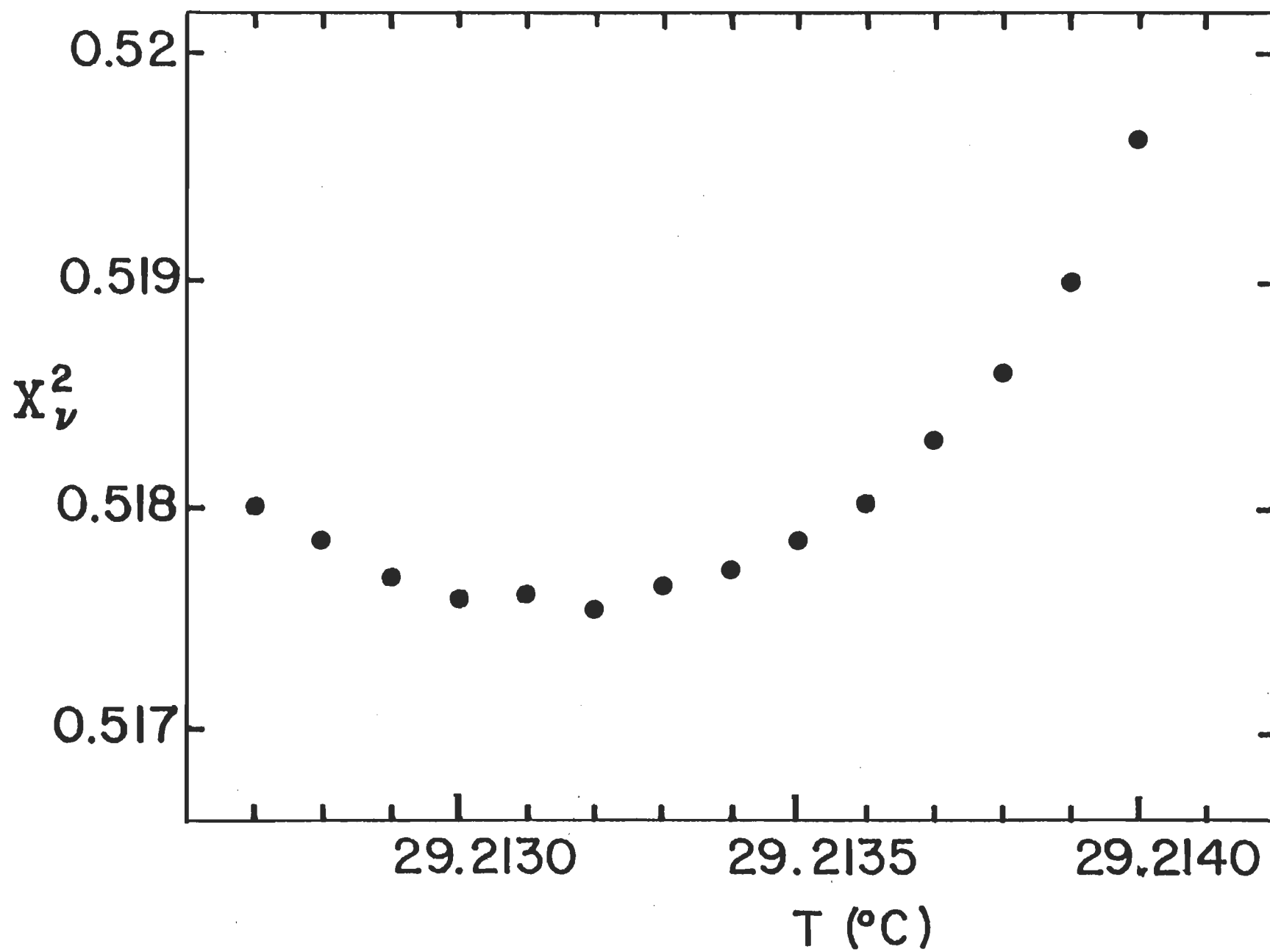


Figure 4.2 : Valeurs du  $X_v^2$  en fonction des valeurs possibles de  $T_c$

valeurs théoriques déduites de l'expansion en séries dans le modèle Ising tridimensionnel <sup>35</sup> ( $\theta = 0.875 \pm 0.020$ ), et de la théorie des champs <sup>34</sup> ( $\theta = 0.890 \pm 0.002$ ).

Pour déterminer  $\theta$  plus précisément, nous faisons une seconde série d'analyses selon l'équation IV3 où nous donnons à  $\theta$  différentes valeurs et déterminons les autres paramètres. Nous utilisons comme valeur de  $T_c$  chacune des valeurs appartenant au domaine précédemment déterminé, c'est-à-dire  $29.2130^\circ\text{C} \leq T_c \leq 29.2134^\circ\text{C}$ . Les résultats pour les 3 paramètres ajustables  $\epsilon_c$ ,  $A$  et  $B$  lors de ces analyses ainsi que les valeurs du  $X_y^2$  sont donnés dans les lignes 8 à 15 du tableau 4.1. Les résultats complets fournis par l'ordinateur sont présentés dans l'annexe D. Les paramètres  $A$  et  $B$  sont évalués avec plus de précision. Dans la Fig. 4.3 nous avons tracé les dépendances du  $X_y^2$  en fonction de  $\theta$  pour 3 différentes valeurs possibles de la température critique. Nous remarquons que les minima des fonctions  $X_y^2(\theta)$  sont indépendants de  $T_c$ , et correspondent à  $\theta = 0.861$ ; valeur qui se compare bien avec la valeur théorique déduite de l'expansion en séries dans le modèle Ising tridimensionnel <sup>35</sup>.

Lorsque l'on impose à  $\theta$  les valeurs théoriques ( $0.890$  et  $0.875$ ); la valeur du  $X_y^2$  est nettement plus élevée que pour la meilleure analyse. Cette dernière correspond à  $T_c = 29.2130^\circ\text{C}$  et à  $\theta = 0.861$ ; les autres paramètres sont :

$$\epsilon_c = 10.2811 \pm 1.3 \times 10^{-4}$$

$$B = -19.78 \pm 0.19$$

$$A = 6.43 \pm 0.11$$

Dans la dernière étape de notre étude, nous analysons nos données selon l'équation IV4 qui contient un terme de correction d'échelle. Dans cette série d'analyses, nous fixons l'exposant de la correction d'échelle à sa valeur théorique de  $0.50$  <sup>34</sup>, et évaluons avec le même programme (N.L.W.T) les autres paramètres de l'équation ( $A_0, A_1, B_1, C_1$  et  $\theta$ ).

Les valeurs ajustées pour  $A_0, A_1, B_1$ , et  $\theta$  sont très proches de celles



Le comportement de la permittivité statique du mélange que nous avons étudié loin et au voisinage du point critique, a été analysé en termes des plus récents développements théoriques. Nous avons trouvé que l'expression théorique de Goulon et al<sup>13</sup> et de Stell et Høye<sup>11</sup>, complétée par un terme linéaire en température, décrit adéquatement nos données expérimentales. La valeur de l'exposant critique  $\Theta$  obtenue à partir de l'analyse libre ( $\Theta = 0.855 \pm 0.035$ ) est en accord avec les valeurs théoriques déduites de l'expansion en séries dans le modèle Ising tridimensionnel ( $0.875 \pm 0.020$ )<sup>35</sup> et de la théorie des champs ( $0.890 \pm 0.002$ )<sup>34</sup>. La valeur précise de  $\Theta$  ( $= 0.861$ ) obtenue en réduisant le nombre de paramètres ajustables, ne se compare qu'avec la valeur de l'expansion en séries<sup>35</sup>.

L'équation proposée par Sengers et al<sup>37</sup>, contenant un terme de correction d'échelle, a été également testée. Nous avons trouvé que la qualité de l'analyse (valeur du  $X_y^2$ ) n'est que faiblement améliorée et que la contribution du terme correctif n'a pas d'effet significatif.

Nous avons également étudié les effets de gravité dans le mélange au voisinage de la température critique en mesurant la variation de  $\epsilon$  en fonction de la hauteur. A la température critique, la variation maximum de la permittivité statique est de l'ordre de 0.03 %. Ceci indique une absence des effets de gravité dans le mélange nitrobenzène-isooctane dans la région uniphasique, et ce, même à quelques millièmes de degré au-dessus de la température de démixtion.

Pour relier les exposants  $x$  et  $y$  à des paramètres connus, nous devons faire l'hypothèse supplémentaire que les micelles contribuent indépendamment à l'énergie libre totale du système, i.e.

$$F_{tot} = \int_0^{\infty} N(\ell, \xi) F_{\ell} d\ell \quad (A 3)$$

où  $F_{\ell}$  est l'énergie libre d'une micelle de dimension  $\ell$ . En comparant l'expression A.3 à la forme bien connue de l'équation d'état donnée par :

$$F_{tot} = C t^{2-\alpha} F(H/t^{\Delta}) \quad (A 4)$$

où  $t = (T - T_c)/T_c$ ,  $\alpha$  l'exposant de la chaleur spécifique  $C_H$ ,  $\Delta = \beta + \gamma$  ( $\beta$  est l'exposant critique de la courbe de coexistence et  $\gamma$  celui de la compressibilité isothermique); on obtient

$$x = \frac{1}{2}(d - 2 + \eta) \quad (A 5)$$

$$y = d + 1 \quad (A 6)$$

où  $d$  est la dimensionalité et  $\eta$  est l'exposant de Fisher ( $\eta = 0.04$ )<sup>16</sup>. De plus la longueur de corrélation  $\xi$  suit une loi d'échelle au voisinage du point critique:

$$\xi = \xi_0 t^{-\nu} \quad (A 7)$$

L'exposant  $y$  ne dépendant que de la dimensionalité  $d$ , ce sont les exposants  $x$  et  $\nu$  qui servent alors de base pour déterminer les autres exposants critiques.

Le comportement des micelles présentes dans un mélange binaire liquide, lorsque ce dernier approche son point critique, a été discuté qualitativement dans la section I.2.2. ; nous nous intéressons dans ce qui suit aux expressions que l'on peut dériver du présent modèle.

a) la courbe de coexistence est définie par l'exposant critique  $\beta$  de la température réduite  $t$  par:

$$\eta - \eta_c \simeq t^{\beta} \quad (A 8)$$

De par la nature d'association de micelles, cette différence de composition  $(n-n_c)$  par rapport à la composition critique est égale à la différence de composition entre les super-amas micellaires de plus haut niveau hiérarchique d'association, ce qui donne:

$$n - n_c \simeq 1 / \ell_c^x \quad (\text{A } 9)$$

la dimension  $\ell_c$  de ces super-amas est en fait la longueur de corrélation  $\xi$ .

$$n - n_c \simeq 1 / \xi^x \quad (\text{A } 10)$$

avec l'expression A.7 qui donne le comportement de la longueur de corrélation au point critique:

$$n - n_c \simeq \frac{1}{(\xi_0 t^{-\nu})^x} \simeq t^{\nu x} \quad (\text{A } 11)$$

en comparant A.11 avec A.8 et A.5, on obtient :

$$\beta = \nu x = \frac{1}{2} \nu (d - 2 + \eta) \quad (\text{A } 12)$$

Cette expression, dérivée par d'autres méthodes est exacte.

b) L'isotherme critique définit l'exposant critique  $\delta$  par:

$$P - P_c \simeq (\Delta P)^\delta \quad \text{pour un fluide} \quad (\text{A } 13a)$$

$$H \simeq M^\delta \quad \text{pour un système magnétique} \quad (\text{A } 13b)$$

pour plus de simplicité, on ne discutera que le cas d'un système magnétique.

Lorsque  $H=0$ , il y a un nombre égal de spins en position  $\uparrow$  et de spins en position  $\downarrow$ .

Lorsque le champ  $H$  prend une valeur non nulle, il y a un excès de spins  $\downarrow$  (on inversement) dans chaque micelle de dimension  $\ell$ , proportionnel à  $\ell^{d-x}$ . L'énergie nécessaire pour ce changement est proportionnelle à  $H \ell^{d-x}$  et doit être supérieure ou égale à la variation d'entropie:

$$H \ell^{d-x} \geq k_B T \quad (\text{A } 14)$$

l'expression A.14 définit une longueur  $\ell_s$  spécifique  $\left( \ell_s = \left( \frac{k_B T}{H} \right)^{1/d-x} \right)$

des micelles; telle que lorsque  $l < l_s$  pour une micelle, le champ H n'a aucun effet, et lorsque  $l > l_s$  il y a des spins de cette micelle qui vont tourner.

La densité totale de spins qui vont tourner est donc proportionnelle à la densité de micelles ayant  $l \geq l_s$  :

$$n - n_c \approx 1 / l_s^x \quad (\text{A } 15)$$

car dans ce cas la longueur de corrélation  $\xi$  est identique à cette longueur  $l_s$  de coupure ( $l_s = \xi$ ). En remplaçant  $l_s$  par sa valeur:

$$n - n_c \approx \frac{1}{[ (k_B T / M)^{\frac{1}{d-x}} ]^x} \quad (\text{A } 16)$$

L'équivalent de la magnétisation M d'un système magnétique est le volume pour un système fluide et donc, la composition :

$$n - n_c \sim H^{\frac{x}{d-x}} = H^{1/\delta} \quad (\text{A } 17)$$

d'où:

$$\delta = (d - x) / x \quad (\text{A } 18)$$

avec l'expression A.12 ,

$$\delta = (d\nu - x\nu) / x\nu = (d\nu - \beta) / \beta \quad (\text{A } 19)$$

De plus, l'exposant critique  $\gamma$  de la compressibilité est relié à  $\beta$  et  $\delta$  par:

$$\gamma = \beta(\delta - 1) = \nu(2 - \eta) \quad (\text{A } 20)$$

L'expression A.19 devient avec A.20. et A.12:

$$\delta = \frac{d\nu - \beta}{\beta} = \frac{(2\beta + 2\nu - \eta\nu) - \beta}{\beta} = \frac{\beta + \nu(2 - \eta)}{\beta}$$

$$\delta = \frac{d\nu - \beta}{\beta} = \frac{\beta + \gamma}{\beta} \quad (\text{A } 21)$$

qui est une loi d'échelle exacte.

c) Le long de l'isochore critique, la chaleur spécifique se comporte au voisinage de la température critique selon une loi d'échelle:

$$C_V \approx t^{-\alpha} \quad (\text{A } 22)$$

où  $t = (T - T_c)/T_c$  est la température réduite, et  $\alpha$  l'exposant critique.

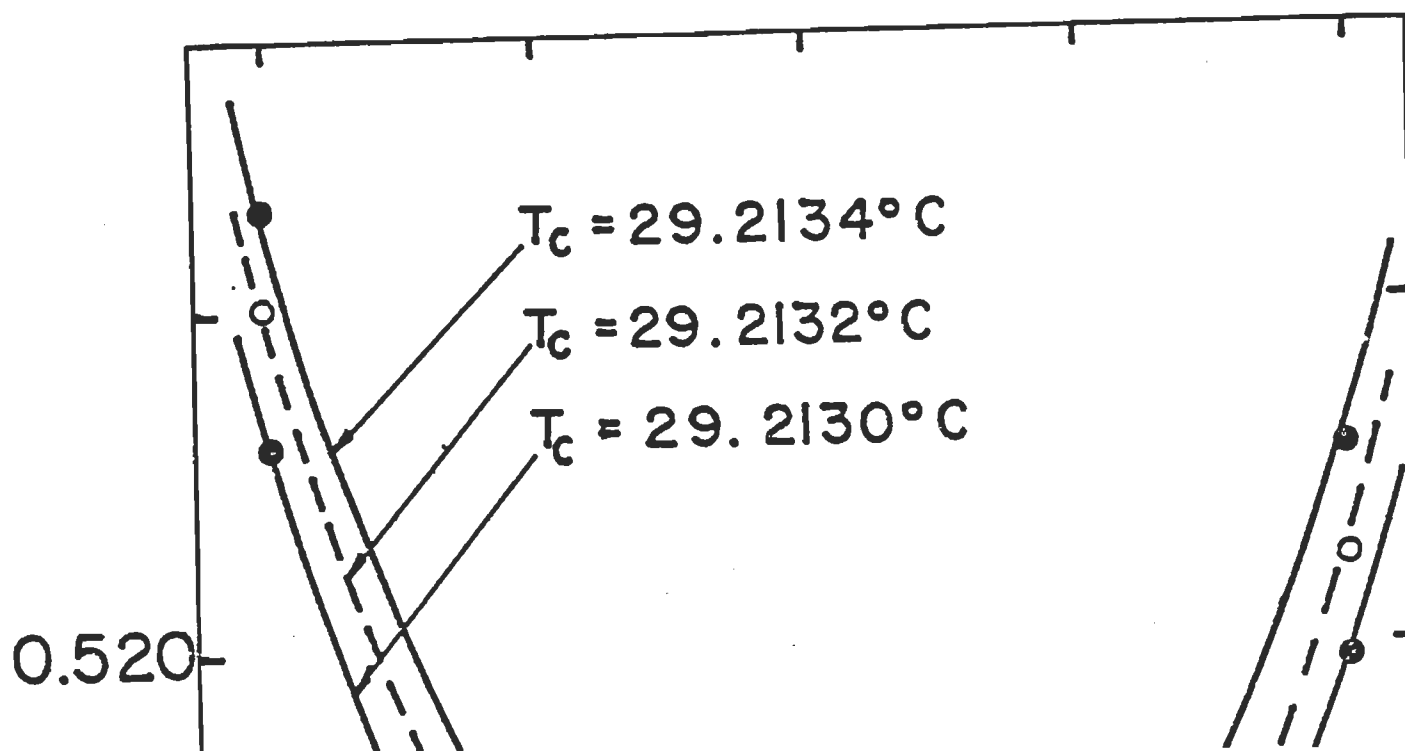
En considérant que les micelles présentes dans le système contribuent indépendamment de leurs grandeurs, par une même quantité à l'énergie libre totale  $G$ ; on peut alors considérer  $G$  comme une fonction proportionnelle au nombre de micelles:

$$G \approx \int_0^\infty N(\ell) d\ell \quad (\text{A } 23)$$

avec les expressions A.1 et A.6 .

120.

119.



$$\alpha = -\nu d + 2$$

(A 30)

qui est une expression correcte également dérivée par d'autres méthodes.

Pour conclure, nous pouvons dire que le modèle micellaire, qui est une représentation physique possible du groupe de renormalisation, en ce sens que la transformation de classes est visualisée par la hiérarchie d'association, permet une reproduction des expressions reliant les exposants critiques dérivées par d'autres approches.

## ANNEXE B

### CALCULS D'INCERTITUDES

#### 1. Incertitude sur la détermination de la permittivité statique

L'incertitude sur la permittivité statique  $\epsilon$  en fonction des incertitudes sur les mesures de capacité, est donnée par :

$$\Delta \epsilon = \epsilon \left[ \left( \frac{\Delta C}{C} \right)^2 + \left( \frac{\Delta C_0}{C_0} \right)^2 \right]^{1/2}$$

où  $C$  est la capacité mesurée et  $C_0$  est la capacité à vide du même condensateur.  $\Delta C$  et  $\Delta C_0$  sont évaluées lors de la calibration des capacitances internes du pont par une capacité standard de référence ( G.R.1408 B ).

Pour une fréquence de 75 KHz par exemple, nous obtenons, sur les capacités comprises entre 1pF et 100pF, des incertitudes de l'ordre de  $2.8 \times 10^{-4}$ .

L'incertitude sur  $\epsilon$  à une fréquence de 75 KHz, est donc :

$$\Delta \epsilon = \epsilon \Delta C \left( \frac{1}{C^2} + \frac{1}{C_0^2} \right)^{1/2} = .4.4 \times 10^{-4}$$

#### 2. Incertitude sur les points de la figure 4.1

Chaque point de ce graphique , a comme coordonnées la composition  $X$  et une fonction de la température  $(T - T_c)^\beta$ . Dans cette dernière, l'exposant critique  $\beta$  est maintenu à sa valeur théorique ( $= 0.325$  ).

Connaissant les incertitudes sur  $T$  et  $T_c$  , nous écrivons l'incertitude sur  $(T - T_c)^\beta$  comme :

$$\Delta = \beta (T - T_c)^{\beta-1} \left[ (\Delta T)^2 + (\Delta T_c)^2 \right]^{1/2}$$

Pour des températures proches de la température critique,  $\sigma(T)$  est évalué à  $3 \times 10^{-4} \text{ }^{\circ}\text{C}$  ( voir section IV.2 ). L'incertitude sur la valeur de la température critique est d'après nos analyses , inférieure ou égale à  $2 \times 10^{-4} \text{ }^{\circ}\text{C}$ . Pour le point correspondant à  $X = 37.4 \%$  masse de nitrobenzène; l'incertitude  $\Delta$  sera :

$$\Delta = \beta (T - T_c)^{\beta-1} [10^{-8} (9 + 4)]^{1/2}$$

$$\Delta = 2 \times 10^{-4}$$



## ANNEXE C

### PROGRAMME DE CALCUL DE LA FONCTION $X_v^2$

---

Dans cette partie , nous donnons le programme qui nous permet d'évaluer la fonction  $X_v^2(T)$  pour chaque valeur possible de la température critique  $T_c$ . Comme indiqué dans la section IV. 2.2. , la déviation standard  $\sigma(\epsilon)$  de la permittivité statique est constante et est évaluée à  $6 \times 10^{-4}$  ; alors que la déviation standard  $\sigma(T)$  de la température varie de  $1 \times 10^{-2} \text{ }^\circ\text{C}$  à  $3 \times 10^{-4} \text{ }^\circ\text{C}$ . Dans le programme , nous fixons  $\sigma(\epsilon)_i$  à sa valeur (  $6 \times 10^{-4}$  ), alors que  $\sigma(T)_i$  et  $\left(\frac{\partial \epsilon}{\partial T}\right)_i$  sont introduits dans les calculs par des cartes de données , qui comporteront en plus les valeurs de la permittivité statique et celles de la température. Dans les pages suivantes nous présentons notre programme de calcul du  $X_v^2$  , ainsi que les résultats fournis par l'ordinateur pour 3 valeurs possibles de la température critique  $T_c$  (  $29.2137 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $29.2136 \text{ }^\circ\text{C}$  et  $29.2135 \text{ }^\circ\text{C}$  ). Dans la partie supérieure de chaque tableau de résultats, la température est indiquée en degré Celsius sous l'étiquette TEMP. et la valeur de l'exposant critique  $\theta$  est indiquée sous TETA .

```

1      PROGRAM KI(INPUT,OUTPUT)
      DIMENSIONK(50),Y(50),X(50),VAR(50),A(130),B(130),C(130),D(130),
      Z(130)
5      READ 5,(K(J),Y(J),X(J),VAR(J),J=1,33)
      FORMAT(A10,3F10.0)
      DO 20 I=1,128
      READ 4,A(I),B(I),C(I),D(I),Z(I)
      4  FORMAT(F10.0,F10.0,F10.0,F10.0,F10.0)
      PRINT10,Z(I),D(I)
10     10 FORMAT(1H1,35X,*TEMP. *,F10.4,20X,*TETA =*,F10.4,/)
      PRINT 11
      11 FORMAT(13X,*J*,28X,*FONCT.*,25X,*RES.*,25X,*KI CARRE*,/)
      CHISO=0.
      A1=A(1)
15     B1=B(1)
      C1=C(1)
      D1=D(1)
      Z1=Z(1)
      DO 30 J=1,33
20     XJ=X(J)-Z1
      XT=273.*Z1
      RT=XJ/XT
      YFIT=A1-B1*RT+C1*RT**2
      REDY=Y(J)-YFIT
25     RESY=REDY**2
      WEIGHT=VAR(J)*0.0000001
      CHISO=CHISO+RESY/WEIGHT
      PRINT 6,J,Y(J),REDY,CHISO
      6  FORMAT(10X,15,20X,F15.6,15X,F15.6,15X,F15.6)
30     CONTINUE
      FCHISO=CHISO/728.
      PRINT 8,FCHISO
      8  FORMAT(/,40X,*LE KI CARRE REDUIT EST EGAL A *,F15.5)
35     20 CONTINUE
      STOP
      END

```

## SYMBOLIC REFERENCE MAP (R=1)

## ENTRY POINTS

4137 KI

VARIABLES	SN	TYPE	RELOCATION
4713 A	REAL	ARRAY	4366 A1 REAL
5115 B	REAL	ARRAY	4367 B1 REAL
5317 C	REAL	ARRAY	4365 CHISO REAL
4370 CI	REAL		5521 D REAL ARRAY
4371 DI	REAL		4402 FCHISO REAL
4364 I	INTEGER		4363 J INTEGER
4403 K	INTEGER	ARRAY	4377 REDY REAL
4400 RESY	REAL		4375 RT REAL
4631 VAR	REAL	ARRAY	4401 WEIGHT REAL
4547 X	REAL	ARRAY	4373 XJ REAL

TEMP. = 29.2137

TETA = .8569

J	FUNCT.	RES.	KI CARRE
1	10.064200	.000824	1.466010
2	10.080300	-.000385	1.785954
3	10.098000	.000162	1.840258
4	10.114300	-.000520	2.421264
5	10.130600	-.001016	4.635505
6	10.148700	.000496	5.137253
7	10.164700	.000141	5.180373
8	10.180400	-.000250	5.316813
9	10.196200	-.000237	5.438728
10	10.212000	.000135	5.478642
11	10.227400	.000541	6.123309
12	10.241800	.000492	6.670146
13	10.254500	-.000529	7.329054
14	10.267800	.000128	7.366910
15	10.271700	-.000568	8.241356
16	10.274600	.000180	8.326455
17	10.276000	.000550	9.124801
18	10.276400	-.000044	9.130154
19	10.277600	.000203	9.240759
20	10.278500	.000199	9.348653
21	10.279300	.000154	9.413087
22	10.279800	-.000119	9.452299
23	10.280200	-.000396	9.885636
24	10.280400	-.000732	11.375262
25	10.280800	-.000622	12.449554
26	10.280900	-.000524	13.211262
27	10.281300	-.000089	13.233067
28	10.281500	.000150	13.295515
29	10.281900	.000613	14.317947
30	10.281600	.000350	14.638669
31	10.281500	.000298	14.871888
32	10.281000	-.000169	14.946956
33	10.281300	.000176	15.030921

LE KI CARRE REDUIT EST EGAL A

.53682

TEMP. = 29.2136

YETA = .8565

KI CARRE

FUNCT.

RES.

1 1.458215  
 2 1.781238  
 3 1.834486  
 4 2.418635  
 5 4.638598  
 6 5.137712  
 7 5.179990  
 8 5.318128  
 9 5.441905  
 10 5.480575  
 11 6.119266  
 12 6.659605  
 13 7.326820  
 14 7.362615  
 15 8.247753  
 16 8.329693  
 17 9.118463  
 18 9.124630  
 19 9.231864  
 20 9.336539  
 21 9.398613  
 22 9.439582  
 23 9.878169  
 24 11.376285  
 25 12.456729  
 26 13.223582  
 27 13.246304  
 28 13.307112  
 29 14.321805  
 30 14.637737  
 31 14.865949  
 32 14.944488  
 33 15.022953

.53653

LE KI CARRE REDUIT EST EGAL A

TEMP. = 29.2135

TETA = .8561

J	FONCT.	RES.	KI CARRE
1	10.064200	.000817	1.442398
2	10.080300	-.000391	1.772163
3	10.098000	.000157	1.823029
4	10.114300	-.000525	2.414662
5	10.130600	-.0001020	4.648196
6	10.148700	.000492	5.141371
7	10.164700	.000137	5.181924
8	10.180400	-.000254	5.323248
9	10.196200	-.000241	5.450117
10	10.212000	.000130	5.487009
11	10.227400	.000535	6.117926
12	10.241800	.000486	6.650566
13	10.254500	-.000536	7.327013
14	10.267800	.000120	7.360736
15	10.271700	-.000575	8.256746
16	10.274600	.000173	8.335590
17	10.276000	.000543	9.114906
18	10.276400	-.000050	9.121935
19	10.277600	.000197	9.225910
20	10.278500	.000193	9.327491
21	10.279300	.000148	9.387323
22	10.279800	-.000124	9.430017
23	10.280200	-.000400	9.873664
24	10.280400	-.000736	11.379897
25	10.280800	-.000625	12.466252
26	10.280900	-.000527	13.238078
27	10.281300	-.000092	13.261709
28	10.281500	.000146	13.320936
29	10.281900	.000609	14.328045
30	10.281600	.000345	14.639293
31	10.281500	.000292	14.862634
32	10.281000	-.000177	14.944638
33	10.281300	.000164	15.018147

LE KI CARRE REDUIT EST EGAL A .53636

## ANNEXE D

### RESULTATS DES ANALYSES PAR LE PROGRAMME N.L.W.T.<sup>42</sup> .

---

Le programme que nous utilisons , est une version modifiée et simplifiée du programme N.L.W.T. . Ce dernier est basé sur la minimisation de la somme  $S$  des résidus au carré , donnée par :

$$S = \sum_{i=1}^n (y_i^{\text{expt}} - y_i^{\text{calc.}})^2$$

où  $n$  est le nombre de données ,  $y_i^{\text{expt}}$  est la valeur expérimentale soumise, et  $y_i^{\text{calc}}$  est l'évaluation de cette même donnée.

Nous ne donnons pas le programme ici , étant trop long; une présentation générale est fournie en détail dans le livre de Daniel et Wood<sup>42</sup> .

Dans les pages qui suivent, nous donnons les résultats des différentes analyses de nos données expérimentales par le programme des moindres carrés N.L.W.T. . Les tableaux A.1 à A.12 inclusivement, correspondent à l'analyse libre selon différentes valeurs de la température critique. Les valeurs ajustées pour les paramètres de l'équation IV.3; correspondent aux numéros et étiquettes suivants :

1	CONST	:	$\epsilon_c$
2	PENTE	:	$B$
3	PRECRI	:	$A$
4	EXPOS	:	$\theta$

Les tableaux A.13 à A.21 , correspondent à l'analyse des données selon l'équation IV.3, où nous avons fixé  $\theta$  à différentes valeurs et  $T_c$  à 3 valeurs possibles ( 29.2130 °C , 29.2132 °C , 29.2134 °C ) . Les identifications des

différents paramètres se font comme précédemment, et où le terme  $\theta$  seul n'apparaît pas.

En plus des valeurs des paramètres , les tableaux de résultats de l'ordinateur fournissent des informations sur les résidus  $(y_i^{\text{exp}} - y_i^{\text{cal}})$ . Ces derniers sont indiqués dans deux colonnes. Dans la première colonne, les résidus sont ordonnés selon la disposition des cartes de données expérimentales; alors que dans la seconde, ils sont ordonnés selon leur ordre de décroissance.

# NON-LINLAR LEAST-SQUARES CURVE FITTING PROGRAM

POINT CRITIQUE DEP. VAR.: MIN Y = 1.006E+01 MAX Y = 1.028E+01 RANGE Y = 2.177E-01

IND. VAR(I)	NAME	COEF. B(I)	S.E. COEF.	T-VALUE	95% CONFIDENCE LIMITS	
					LOWER	UPPER
1	CONST	1.02811E+01	1.76E-04	*****	1.03E+01	1.03E+01
2	PERIE	1.90415E+01	2.52E+00	7.5	1.39E+01	2.42E+01
3	PRICRI	5.81845E+00	2.19E+00	2.7	1.34E+00	1.03E+01
4	EXPOS	5.53137E-01	3.47E-02	24.6	7.82E-01	9.24E-01

NO. OF OBSERVATIONS 33

NO. OF COEFFICIENTS 4

RESIDUAL DEGREES OF FREEDOM 29

RESIDUAL ROOT MEAN SQUARE .00045875

RESIDUAL MEAN SQUARE .00000021

RESIDUAL SUM OF SQUARES .00000010

-----ORDERED BY COMPUTER INPUT-----

OBS. NO.	OBS. Y	FITTED Y	RESIDUAL
1	10.064200	10.063364	.000836
2	10.050300	10.080669	-.000369
3	10.092000	10.097819	-.001131
4	10.114300	10.114799	-.000499
5	10.130600	10.131593	-.000993
6	10.148700	10.148180	.000520
7	10.164700	10.164536	.000164
8	10.180400	10.180627	-.000227
9	10.196200	10.196415	-.000215
10	10.212000	10.211845	.000155
11	10.227400	10.226841	.000559
12	10.241800	10.241293	.000507
13	10.254500	10.255016	-.000516
14	10.267800	10.267666	.000134
15	10.271700	10.272255	-.000555
16	10.274600	10.274406	.000194
17	10.276000	10.275435	.000565
18	10.276400	10.276428	-.000028
19	10.277600	10.277330	.000220
20	10.276500	10.278253	-.000217
21	10.279300	10.279127	.000173
22	10.279600	10.279898	-.000098
23	10.280200	10.280573	-.000373
24	10.280400	10.281107	-.000707
25	10.280800	10.281394	-.000594
26	10.280900	10.281396	-.000496
27	10.281300	10.281362	-.000062
28	10.281500	10.281325	.000175
29	10.281900	10.281264	.000636
30	10.281600	10.281230	.000370
31	10.281500	10.281187	.000313
32	10.281000	10.281159	-.000159
33	10.281300	10.281125	.000175

-----ORDERED BY RESIDUALS-----

OBS. NO.	OBS. Y	FITTED	ORDERED RESID.	SEQ.
1	10.064200	10.063364	.000836	1
29	10.281900	10.281264	.000636	2
17	10.276000	10.275435	.000565	3
11	10.227400	10.226841	.000559	4
6	10.148700	10.148180	.000520	5
12	10.241800	10.241293	.000507	6
30	10.281600	10.281230	.000370	7
31	10.281500	10.281187	.000313	8
19	10.277600	10.277330	.000220	9
20	10.278500	10.278253	.000217	10
16	10.274600	10.274406	.000194	11
3	10.098000	10.097819	.000181	12
28	10.281500	10.281325	.000175	13
33	10.281300	10.281125	.000175	14
21	10.279300	10.279127	.000173	15
7	10.164700	10.164536	.000164	16
10	10.212000	10.211845	.000155	17
14	10.267800	10.267666	.000140	18
18	10.276400	10.276428	-.000028	19
27	10.281300	10.281362	-.000062	20
22	10.279600	10.279898	-.000098	21
32	10.281000	10.281159	-.000159	22
9	10.196200	10.196415	-.000215	23
8	10.180400	10.180627	-.000227	24
2	10.080300	10.080669	-.000369	25
23	10.280200	10.280573	-.000373	26
26	10.280900	10.281396	-.000496	27
4	10.114300	10.114799	-.000499	28
13	10.254500	10.255016	-.000516	29
15	10.271700	10.272255	-.000555	30
25	10.280800	10.281394	-.000594	31
24	10.280400	10.281107	-.000707	32
5	10.130600	10.131593	-.000993	33

Tableau A.1 : Résultats de l'analyse libre pour  $T_c = 29.2128^\circ\text{C}$



# NON-LINEAR LEAST-SQUARES CURVE FITTING PROGRAM

POINT CELLULOSE      DELT VAR. = MIN Y = 1.000E+01    MAX Y = 1.028E+01    RANGE Y = 2.177E-01

IND. VAR (1)	NAME	COEF. B (1)	S.E. COEF.	T-VALUE	95% CONFIDENCE LIMITS	
					LOWER	UPPER
1	CONST	1.02811E+01	1.70E-04	600000	1.03E+01	1.03E+01
2	POINT	1.91090E+01	2.53E+00	7.5	1.39E+01	2.43E+01
3	PRICAT	5.04E-01	2.20E+00	2.7	1.39E+00	1.03E+01
4	EXPDS	8.53584E-01	3.47E-02	24.6	7.83E-01	9.25E-01

NO. OF OBSERVATIONS	33
NO. OF COEFFICIENTS	4
RESIDUAL DEGREES OF FREEDOM	29
RESIDUAL ROOT MEAN SQUARE	.00045896
RESIDUAL MEAN SQUARE	.0000021
RESIDUAL SUM OF SQUARES	.0000011

-----ORDERED BY COMPUTER INPUT-----				-----ORDERED BY RESIDUALS-----			
OBS. NO.	OBS. Y	FITTED Y	RESIDUAL	OBS. NO.	UNB. Y	FITTED	ORDERED RESID.
1	10.064200	10.063363	.000837	1	10.064200	10.063363	.000837
2	10.080300	10.080669	-.000369	29	10.281900	10.281265	.000635
3	10.023000	10.023819	-.000819	17	10.276000	10.275435	.000565
4	10.114300	10.114800	-.000500	11	10.227400	10.226841	.000559
5	10.110600	10.111594	-.000994	6	10.148700	10.148181	.000519
6	10.168200	10.168101	.000099	12	10.241800	10.241292	.000508
7	10.164700	10.164536	.000164	30	10.281600	10.281230	.000370
8	10.180400	10.180628	-.000228	31	10.281500	10.281186	.000314
9	10.136200	10.136915	-.000715	19	10.277600	10.277360	.000270
10	10.212000	10.211845	.000155	20	10.278500	10.278283	.000217
11	10.227400	10.226941	.000459	16	10.274600	10.274405	.000195
12	10.241800	10.241272	.000528	3	10.098000	10.097819	.000101
13	10.254500	10.255015	-.000515	33	10.281300	10.281124	.000176
14	10.267800	10.267659	.000141	28	10.281500	10.281325	.000175
15	10.271700	10.272254	-.000554	21	10.279300	10.279127	.000173
16	10.274600	10.274405	.000195	7	10.164700	10.164536	.000164
17	10.276000	10.275435	.000565	10	10.212000	10.211845	.000155
18	10.276600	10.276628	-.000028	14	10.267800	10.267659	.000141
19	10.277600	10.277360	.000240	18	10.276400	10.276428	-.000028
20	10.278500	10.278283	.000217	27	10.281300	10.281363	-.000063
21	10.279300	10.279127	.000173	22	10.279800	10.279899	-.000099
22	10.279800	10.279399	.000401	32	10.281000	10.281158	-.000158
23	10.280200	10.280573	-.000373	9	10.196200	10.196415	-.000215
24	10.280400	10.281103	-.000703	8	10.180400	10.180628	-.000228
25	10.280800	10.281397	-.000597	2	10.064200	10.063363	.000837
26	10.280900	10.281397	-.000497	23	10.280200	10.280573	-.000373
27	10.281300	10.281363	-.000063	26	10.280700	10.281397	-.000697
28	10.281500	10.281325	.000175	4	10.114300	10.114800	-.000500
29	10.281900	10.281265	.000635	13	10.254500	10.255015	-.000515
30	10.281500	10.281186	.000314	15	10.271700	10.272254	-.000554
31	10.281500	10.281124	.000370	25	10.241800	10.241292	-.000508
32	10.281000	10.281158	-.000158	24	10.241800	10.241292	-.000508
33	10.281300	10.281124	.000176	5	10.136200	10.136915	-.000715

Tableau A.2 : Résultats de l'analyse libre pour T<sub>c</sub> = 29.2129 °C

NON-LINEAR LEAST-SQUARES CURVE FITTING PROGRAM

POINT CRITIQUE DEP. VAR.: PIN Y = 1.005E+01 MAX Y = 1.026E+01 RANGE Y = 2.177E-01

IND. VAR.(I)	NAME	CURF. H(I)	S.C. COEF.	I-VALUE	95% CONFIDENCE LIMITS	
					LOWER	UPPER
1	CONST	1.0281E+01	1.75E-04	000000	1.03E+01	1.03E+01
2	PLATE	1.2135E+01	2.52E+00	7.5	1.39E+01	2.43E+01
3	PRECT.	5.8655E+00	2.21E+00	2.6	1.34E+00	1.04E+01
4	EXPUS	8.5396E-01	3.47E-02	24.0	7.83E-01	9.25E-01

NO. OF OBSERVATIONS 33

NO. OF COEFFICIENTS 4

RESIDUAL DEGREES OF FREEDOM 29

RESIDUAL ROOT MEAN SQUARE .00045715

RESIDUAL MEAN SQUARE .00000921

RESIDUAL SUM OF SQUARES .00000611

-----ORDERED BY COMPUTER INPUT-----				-----ORDERED BY RESIDUALS-----			
OBS. NO.	OAS. Y	FILLED Y	RESIDUAL	OBS. NO.	OBS. Y	FILLED	ORDERED RESID.
1	10.069200	10.069336	.000136	1	10.069200	10.069336	.000136
2	10.080300	10.080668	-.000368	29	10.281900	10.281265	.000635
3	10.094000	10.097619	.000181	17	10.276000	10.275434	.000566
4	10.114300	10.114600	-.000300	11	10.227400	10.226841	.000559
5	10.130600	10.131596	-.000996	6	10.148700	10.148181	.000519
6	10.148700	10.149161	.000461	12	10.241800	10.241292	.000508
7	10.164700	10.164536	.000164	30	10.281600	10.281370	.000370
8	10.180600	10.180628	-.000028	31	10.281500	10.281186	.000314
9	10.196200	10.196915	-.000715	19	10.277600	10.277380	.000220
10	10.212000	10.211349	.000651	20	10.278500	10.278283	.000217
11	10.227400	10.226891	.000509	16	10.274600	10.274405	.000195
12	10.241800	10.241232	.000568	3	10.098000	10.097819	.000181
13	10.256500	10.255016	.000484	33	10.281300	10.281122	.000178
14	10.267800	10.267659	.000141	28	10.281500	10.281326	.000174
15	10.271700	10.272256	-.000556	21	10.279300	10.279127	.000173
16	10.274600	10.274405	.000195	7	10.164700	10.164536	.000164
17	10.276600	10.275946	.000654	10	10.212000	10.211845	.000155
18	10.276600	10.276623	-.000023	14	10.267800	10.267659	.000141
19	10.277600	10.277380	.000220	18	10.276400	10.276428	.000028
20	10.278500	10.278283	.000217	27	10.281300	10.281366	.000064
21	10.279300	10.279127	.000173	22	10.279800	10.279899	.000099
22	10.279800	10.279899	-.000099	32	10.281000	10.281157	.000157
23	10.280600	10.280576	.000024	9	10.196200	10.196415	.000215
24	10.280600	10.281103	-.000503	8	10.164700	10.164628	.000078
25	10.280600	10.281396	-.000796	2	10.080300	10.080668	.000368
26	10.280600	10.281396	-.000796	23	10.280200	10.280576	.000374
27	10.281300	10.281366	-.000066	26	10.256500	10.256186	.000314
28	10.281300	10.281326	.000026	4	10.114300	10.114600	.000300
29	10.281900	10.281265	.000635	13	10.274600	10.274405	.000195
30	10.281600	10.281186	.000414	15	10.277600	10.277380	.000220
31	10.281500	10.281122	.000378	25	10.241800	10.241292	.000508
32	10.281500	10.281103	.000397	24	10.241800	10.241292	.000508
33	10.281500	10.281103	.000397	5	10.148700	10.148181	.000519

Tableau A.3 : Résultats de l'analyse libre pour  $T_c = 29.2130^\circ\text{C}$

# NON-LINEAR LEAST-SQUARES CURVE FITTING PROGRAM

POINT CRITIQUE

DEP. VAR.: MIN Y = 1.006E+01 MAX Y = 1.028E+01 RANGE Y = 2.177E-01

IND. VAR.(I)	NAME	COEF. B(I)	S.E. COEF.	T-VALUE	95 CONFIDENCE LIMITS	
					LOWER	UPPER
1	CONST	1.02811E+01	1.75E-04	*****	1.03E+01	1.03E+01
2	PRNTC	1.91641E+01	2.50E+00	7.5	1.39E+01	2.44E+01
3	PRECRI	5.89178E+00	2.23E+00	2.6	1.34E+00	1.04E+01
4	EXPUS	8.54376E-01	3.47E-02	24.6	7.83E-01	9.25E-01

NO. OF OBSERVATIONS 33

NO. OF COEFFICIENTS 4

RESIDUAL DEGREES OF FREEDOM 29

RESIDUAL ROOT MEAN SQUARE .00045937

RESIDUAL MEAN SQUARE .00000021

RESIDUAL SUM OF SQUARES .00000612

-----ORDERED BY COMPUTER INPUT-----

OBS. NO.	OBS. Y	FITTED Y	RESIDUAL
1	10.064200	10.063362	.000838
2	10.080300	10.080668	-.000368
3	10.098000	10.097519	.000481
4	10.114300	10.114800	-.000500
5	10.130600	10.131594	-.000994
6	10.148700	10.148182	.000518
7	10.164700	10.164537	.000163
8	10.180400	10.180629	-.000228
9	10.196200	10.196416	-.000216
10	10.212000	10.211845	.000155
11	10.227400	10.226841	.000559
12	10.241800	10.241292	.000508
13	10.254500	10.255014	-.000514
14	10.267800	10.267658	.000142
15	10.271700	10.272253	-.000553
16	10.274600	10.274404	.000196
17	10.276000	10.275434	.000566
18	10.276400	10.276427	-.000027
19	10.277600	10.277379	.000221
20	10.278500	10.278283	.000217
21	10.279300	10.279128	.000172
22	10.279800	10.279899	-.000099
23	10.280200	10.280574	-.000374
24	10.280400	10.281109	-.000709
25	10.280800	10.281397	-.000597
26	10.280900	10.281399	-.000499
27	10.281300	10.281365	-.000065
28	10.281500	10.281327	.000173
29	10.281900	10.281265	.000635
30	10.281600	10.281230	.000370
31	10.281500	10.281185	.000315
32	10.281000	10.281157	-.000157
33	10.281300	10.281120	.000180

-----ORDERED BY RESIDUALS-----

OBS. NO.	OBS. Y	FITTED	ORDERED RESID.	SEQ.
1	10.064200	10.063362	.000838	1
29	10.281900	10.281265	.000635	2
17	10.276000	10.275434	.000566	3
11	10.227400	10.226841	.000559	4
6	10.148700	10.148182	.000518	5
12	10.241800	10.241292	.000508	6
30	10.281600	10.281230	.000370	7
31	10.281500	10.281185	.000315	8
19	10.277600	10.277379	.000221	9
20	10.278500	10.278283	.000217	10
16	10.274600	10.274404	.000196	11
3	10.098000	10.097519	.000181	12
33	10.281300	10.281120	.000180	13
28	10.281500	10.281327	.000173	14
21	10.279300	10.279128	.000172	15
7	10.164700	10.164537	.000163	16
10	10.212000	10.211845	.000155	17
14	10.267800	10.267658	.000142	18
18	10.276400	10.276427	-.000027	19
27	10.281300	10.281365	-.000065	20
22	10.279800	10.279899	-.000099	21
32	10.281000	10.281157	-.000157	22
9	10.196200	10.196416	-.000216	23
8	10.180400	10.180629	-.000228	24
2	10.080300	10.080668	-.000368	25
23	10.280200	10.280574	-.000374	26
26	10.280900	10.281399	-.000499	27
4	10.114300	10.114800	-.000500	28
13	10.254500	10.255014	-.000514	29
15	10.271700	10.272253	-.000553	30
25	10.280800	10.281397	-.000597	31
24	10.280400	10.281109	-.000709	32
5	10.130600	10.131594	-.000994	33

Tableau A.4 : Résultats de l'analyse libre pour  $T_c = 29.2131$  °C

# NON-LINEAR LEAST-SQUARES CURVE FITTING PROGRAM

POINT CRITIQUE DEP. VAR.: MIN Y = 1.506E+01 MAX Y = 1.028E+01 RANGE Y = 2.177E-01

IND. VAR(I)	NAME	COEF. B(I)	S.E. COEF.	T-VALUE	95 CONFIDENCE LIMITS	
					LOWER	UPPER
1	CONST	1.02811E+01	1.75E-04	*****	1.03E+01	1.03E+01
2	PENTE	1.91919E+01	2.57E+00	7.5	1.39E+01	2.45E+01
3	PRECR	5.91645E+00	2.24E+00	2.6	1.34E+00	1.05E+01
4	EXPOS	8.54772E-01	3.47E-02	24.6	7.84E-01	9.26E-01

NO. OF OBSERVATIONS 33

NO. OF COEFFICIENTS 4

RESIDUAL DEGREES OF FREEDOM 29

RESIDUAL ROOT MEAN SQUARE .00045958

RESIDUAL MEAN SQUARE .00000021

RESIDUAL SUM OF SQUARES .00000013

-----ORDERED BY COMPUTER INPUT-----				-----ORDERED BY RESIDUALS-----				
OBS. NO.	OBS. Y	FITTED Y	RESIDUAL	OBS. NO.	OBS. Y	FITTED	ORDERED RESID.	SEQ.
1	10.064200	10.063361	.000839	1	10.064200	10.063361	.000839	1
2	10.080500	10.080688	-.000188	29	10.281900	10.281266	.000634	2
3	10.098000	10.097819	.000181	17	10.276000	10.275434	.000566	3
4	10.114300	10.114800	-.000500	11	10.227400	10.226841	.000559	4
5	10.130600	10.131575	-.000975	6	10.148700	10.148182	.000518	5
6	10.148700	10.148182	.000518	12	10.241800	10.241291	.000509	6
7	10.164700	10.164537	.000163	30	10.281600	10.281231	.000369	7
8	10.180400	10.180629	-.000229	31	10.281500	10.281185	.000315	8
9	10.196200	10.196416	-.000216	19	10.277600	10.277379	.000221	9
10	10.212000	10.211845	.000155	20	10.278500	10.278283	.000217	10
11	10.227400	10.226341	.000559	16	10.274600	10.274404	.000196	11
12	10.241800	10.241291	.000509	33	10.281300	10.281118	.000182	12
13	10.254500	10.255013	-.000513	3	10.098000	10.097819	.000181	13
14	10.267800	10.267657	.000143	28	10.281500	10.281327	.000173	14
15	10.271700	10.272253	-.000553	21	10.279300	10.279128	.000172	15
16	10.274600	10.274404	.000196	7	10.164700	10.164537	.000163	16
17	10.276000	10.275434	.000566	10	10.212000	10.211845	.000155	17
18	10.276400	10.276427	-.000027	14	10.267800	10.267657	.000143	18
19	10.277600	10.277379	.000221	18	10.276400	10.276427	-.000027	19
20	10.278500	10.278283	.000217	27	10.281300	10.281365	-.000065	20
21	10.279300	10.279128	.000172	22	10.279800	10.279899	-.000099	21
22	10.279800	10.277379	-.000099	32	10.281500	10.281156	-.000156	22
23	10.280200	10.280575	-.000375	9	10.196200	10.196416	-.000216	23
24	10.280600	10.281110	-.000510	8	10.180400	10.180629	-.000229	24
25	10.280800	10.281335	-.000535	2	10.080300	10.080688	-.000388	25
26	10.280900	10.281400	-.000500	23	10.280200	10.280575	-.000375	26
27	10.281300	10.281365	-.000065	26	10.280900	10.281400	-.000500	27
28	10.281500	10.281327	.000173	4	10.114300	10.114800	-.000500	28
29	10.281900	10.281266	.000634	13	10.254500	10.255013	-.000513	29
30	10.281600	10.281231	.000369	15	10.271700	10.272253	-.000553	30
31	10.281500	10.281185	.000315	25	10.280800	10.281398	-.000598	31
32	10.281000	10.281156	-.000156	24	10.280400	10.281110	-.000710	32
33	10.281300	10.281118	.000182	5	10.130600	10.131595	-.000995	33

Tableau A.5 : Résultats de l'analyse libre pour  $T_c = 29.2132 \text{ }^{\circ}\text{C}$



# NON-LINEAR LEAST-SQUARES CURVE FITTING PROGRAM

POINT CRITIQUE

DEP. VAR.: MIN Y = 1.00E+01 MAX Y = 1.028E+01 RANGE Y = 2.177E-01

IND. VAR(1)	NAME	COEF. B(1)	S.E. COEF.	T-VALUE	95 CONFIDENCE LIMITS	
					LOWER	UPPER
1	CONST	1.02611E+01	1.74E-04	*****	1.03E+01	1.03E+01
2	PENTE	1.92215E+01	2.57E+00	7.4	1.39E+01	2.45E+01
3	PRELRI	5.94255E+00	2.25E+00	2.6	1.33E+00	1.06E+01
4	EXPOS	8.55191E-01	3.47E-02	24.6	7.84E-01	9.26E-01

NO. OF OBSERVATIONS 33  
 NO. OF COEFFICIENTS 4  
 RESIDUAL DEGREES OF FREEDOM 29  
 RESIDUAL ROOT MEAN SQUARE .00045780  
 RESIDUAL MEAN SQUARE .00000021  
 RESIDUAL SUM OF SQUARES .00000513

-----ORDERED BY COMPUTER INPUT-----				-----ORDERED BY RESIDUALS-----				
OBS. NO.	OBS. Y	FITTED Y	RESIDUAL	OBS. NO.	OBS. Y	FITTED	ORDERED RESID.	SEQ.
1	10.064200	10.063360	.000840	1	10.064200	10.063360	.000840	1
2	10.080300	10.080667	-.000367	29	10.281900	10.281266	.000634	2
3	10.098000	10.097319	.000681	17	10.276000	10.275433	.000567	3
4	10.114300	10.114800	-.000500	11	10.227400	10.226841	.000559	4
5	10.130600	10.131595	-.000995	6	10.148700	10.148183	.000517	5
6	10.148700	10.148183	.000517	12	10.241800	10.241291	.000509	6
7	10.164700	10.164538	.000162	30	10.281600	10.281231	.000369	7
8	10.180400	10.180629	-.000229	31	10.281500	10.281184	.000316	8
9	10.196200	10.196416	-.000216	19	10.277600	10.277379	.000221	9
10	10.212000	10.211845	.000155	20	10.278500	10.278283	.000217	10
11	10.227400	10.226841	.000559	16	10.274600	10.274403	.000197	11
12	10.241800	10.241291	.000509	33	10.281300	10.281116	.000184	12
13	10.255000	10.255013	-.000013	3	10.098000	10.097319	.000681	13
14	10.267800	10.267657	.000143	21	10.274300	10.279128	.000172	14
15	10.271700	10.272252	-.000552	28	10.281500	10.281328	.000172	15
16	10.274600	10.274403	.000197	7	10.164700	10.164538	.000162	16
17	10.276000	10.275433	.000567	10	10.212000	10.211845	.000155	17
18	10.276400	10.275427	-.000973	14	10.267800	10.267657	.000143	18
19	10.277500	10.277379	.000121	18	10.276400	10.276427	-.000027	19
20	10.278500	10.278283	.000217	27	10.281300	10.281366	-.000066	20
21	10.279300	10.279128	.000172	22	10.279800	10.279900	-.000100	21
22	10.279800	10.279900	-.000100	32	10.281000	10.281155	-.000155	22
23	10.280200	10.280575	-.000375	9	10.196200	10.196416	-.000216	23
24	10.280400	10.281111	-.000711	8	10.180400	10.180629	-.000229	24
25	10.280600	10.281399	-.000799	2	10.080300	10.080667	-.000367	25
26	10.280900	10.281401	-.000501	23	10.280200	10.280575	-.000375	26
27	10.281300	10.281366	-.000066	4	10.114300	10.114800	-.000500	27
28	10.281500	10.281328	.000172	26	10.280900	10.281401	-.000501	28
29	10.281900	10.281266	.000634	13	10.254500	10.255013	-.000513	29
30	10.281600	10.281231	.000369	15	10.271700	10.272252	-.000552	30
31	10.281500	10.281184	.000316	25	10.260800	10.261399	-.000599	31
32	10.281000	10.281155	-.000155	24	10.280400	10.281111	-.000711	32
33	10.281300	10.281116	.000184	5	10.130600	10.131595	-.000995	33

Tableau A.6 : Résultats de l'analyse libre pour  $T_c = 29.2133^\circ \text{C}$

# NON-LINEAR LEAST SQUARES CURVE FITTING PROGRAM

POINT CRITERION DEP. VAR.: MDL Y = 1.998E+01 MAX Y = 1.928E+01 RANGE Y = 2.177E-01

IND. VAR(T)	NAME	COEF. P(T)	S.D.S. COEFF.	T-VALUE	95% CONFIDENCE LIMITS	
					LOWER	UPPER
1	CONST	1.02811E+01	1.74E-04	999999	1.03E+01	1.03E+01
2	LINE	1.92519E+01	2.50E+00	7.4	1.39E+01	2.46E+01
3	PRECR	5.96984E+00	2.27E+00	2.6	1.33E+00	1.06E+01
4	EXPUS	8.55617E-01	3.47E-02	24.7	7.65E-01	9.27E-01

NO. OF OBSERVATIONS	34
NO. OF COEFFICIENTS	4
RESIDUAL DEGREES OF FREEDOM	29
RESIDUAL ROOT MEAN SQUARE	.00046092
RESIDUAL MEAN SQUARE	.0000021
RESIDUAL SUM OF SQUARES	.00000614

-----ORDERED BY COMPUTER INPUT-----

-----ORDERED BY RESIDUALS-----

OBS. NO.	OBS. Y	FITTED Y	RESIDUAL	OBS. NO.	OBS. Y	FITTED Y	ORDERED RESID.	SEQ.
1	10.064200	10.063359	.000841	1	10.064200	10.063359	.000841	1
2	10.080300	10.080667	-.000367	29	10.281900	10.281267	.000633	2
3	10.092800	10.092819	.000013	17	10.276000	10.275433	.000567	3
4	10.114300	10.114301	-.000001	11	10.227400	10.226841	.000559	4
5	10.130600	10.131596	-.000996	6	10.148700	10.148183	.000517	5
6	10.148700	10.148183	.000517	12	10.241300	10.241290	.000510	6
7	10.164700	10.164536	.000162	30	10.281600	10.281231	.000369	7
8	10.130600	10.130630	-.000230	31	10.281500	10.281184	.000316	8
9	10.176200	10.176417	-.000217	19	10.277500	10.277379	.000221	9
10	10.212000	10.211646	.000354	20	10.276500	10.276283	.000217	10
11	10.227600	10.226841	.000759	16	10.274600	10.274403	.000197	11
12	10.241300	10.241290	.000010	33	10.281300	10.281114	.000186	12
13	10.254500	10.255012	-.000512	3	10.098000	10.097819	.000181	13
14	10.267600	10.267636	-.000036	21	10.279300	10.279128	.000172	14
15	10.271700	10.272251	-.000551	28	10.281500	10.281329	.000171	15
16	10.274600	10.274403	.000197	7	10.164700	10.164534	.000162	16
17	10.276000	10.275433	.000567	10	10.212000	10.211846	.000154	17
18	10.276400	10.276427	-.000027	14	10.267600	10.267656	.000044	18
19	10.277600	10.277379	.000221	18	10.276400	10.276427	-.000027	19
20	10.278500	10.278253	.000247	27	10.281300	10.281367	-.000067	20
21	10.279300	10.279128	.000172	22	10.279000	10.279000	-.000100	21
22	10.279300	10.279396	-.000096	32	10.281000	10.281154	-.000154	22
23	10.280200	10.280575	-.000375	9	10.196200	10.196417	-.000217	23
24	10.280600	10.281111	-.000511	8	10.180400	10.180630	-.000230	24
25	10.280600	10.281500	-.000900	2	10.080300	10.080667	-.000367	25
26	10.280600	10.281400	-.000800	23	10.280200	10.280575	-.000375	26
27	10.281300	10.281357	-.000057	4	10.114300	10.114801	-.000501	27
28	10.281500	10.281525	-.000025	26	10.280900	10.281402	-.000502	28
29	10.281900	10.281257	.000643	13	10.254500	10.255012	-.000512	29
30	10.281600	10.281733	-.000133	15	10.271700	10.272251	-.000551	30
31	10.281500	10.281184	.000316	25	10.281600	10.281409	-.000191	31
32	10.281000	10.281154	-.000154	24	10.281500	10.281184	-.000316	32
33	10.281300	10.281114	.000186	5	10.130600	10.130996	-.000396	33

Tableau A.7 : Résultats de L'analyse libre pour T<sub>c</sub>=29.2134 °C

DATA COLLECTION OF 2.177E-01 MAX Y = 1.022E+01 RANGE Y = 2.177E-01

95% CONFIDENCE LIMITS

ITERATION	DATA	COEFFICIENT	STD. COEFF.	T-VALUE	LOWER	UPPER
1	1.022E+01	1.022E+01	1.74E-04	999999	1.02E+01	1.03E+01
2	1.022E+01	1.022E+01	2.24E-04	7.4	1.02E+01	1.03E+01
3	1.022E+01	1.022E+01	2.24E-04	7.4	1.02E+01	1.03E+01
4	1.022E+01	1.022E+01	2.24E-04	7.4	1.02E+01	1.03E+01

NO. OF DATA VALUES 33

NO. OF COEFFICIENTS 4

RESIDUAL ERROR IN FUNCTION 29

SUM OF SQUARES 600000000

RESIDUAL MEAN SQUARE 1.80000000

RESIDUAL STD. DEVIATION 1.34164184

-----ORDERED BY RESIDUALS-----

NO.	RES.	DATA	FITTED	RES.	NO.	DATA	FITTED	RES.	NO.
1	1.022E+01	1.022E+01	1.022E+01	1.022E+01	1	1.022E+01	1.022E+01	1.022E+01	1
2	1.022E+01	1.022E+01	1.022E+01	1.022E+01	2	1.022E+01	1.022E+01	1.022E+01	2
3	1.022E+01	1.022E+01	1.022E+01	1.022E+01	3	1.022E+01	1.022E+01	1.022E+01	3
4	1.022E+01	1.022E+01	1.022E+01	1.022E+01	4	1.022E+01	1.022E+01	1.022E+01	4
5	1.022E+01	1.022E+01	1.022E+01	1.022E+01	5	1.022E+01	1.022E+01	1.022E+01	5
6	1.022E+01	1.022E+01	1.022E+01	1.022E+01	6	1.022E+01	1.022E+01	1.022E+01	6
7	1.022E+01	1.022E+01	1.022E+01	1.022E+01	7	1.022E+01	1.022E+01	1.022E+01	7
8	1.022E+01	1.022E+01	1.022E+01	1.022E+01	8	1.022E+01	1.022E+01	1.022E+01	8
9	1.022E+01	1.022E+01	1.022E+01	1.022E+01	9	1.022E+01	1.022E+01	1.022E+01	9
10	1.022E+01	1.022E+01	1.022E+01	1.022E+01	10	1.022E+01	1.022E+01	1.022E+01	10
11	1.022E+01	1.022E+01	1.022E+01	1.022E+01	11	1.022E+01	1.022E+01	1.022E+01	11
12	1.022E+01	1.022E+01	1.022E+01	1.022E+01	12	1.022E+01	1.022E+01	1.022E+01	12
13	1.022E+01	1.022E+01	1.022E+01	1.022E+01	13	1.022E+01	1.022E+01	1.022E+01	13
14	1.022E+01	1.022E+01	1.022E+01	1.022E+01	14	1.022E+01	1.022E+01	1.022E+01	14
15	1.022E+01	1.022E+01	1.022E+01	1.022E+01	15	1.022E+01	1.022E+01	1.022E+01	15
16	1.022E+01	1.022E+01	1.022E+01	1.022E+01	16	1.022E+01	1.022E+01	1.022E+01	16
17	1.022E+01	1.022E+01	1.022E+01	1.022E+01	17	1.022E+01	1.022E+01	1.022E+01	17
18	1.022E+01	1.022E+01	1.022E+01	1.022E+01	18	1.022E+01	1.022E+01	1.022E+01	18
19	1.022E+01	1.022E+01	1.022E+01	1.022E+01	19	1.022E+01	1.022E+01	1.022E+01	19
20	1.022E+01	1.022E+01	1.022E+01	1.022E+01	20	1.022E+01	1.022E+01	1.022E+01	20
21	1.022E+01	1.022E+01	1.022E+01	1.022E+01	21	1.022E+01	1.022E+01	1.022E+01	21
22	1.022E+01	1.022E+01	1.022E+01	1.022E+01	22	1.022E+01	1.022E+01	1.022E+01	22
23	1.022E+01	1.022E+01	1.022E+01	1.022E+01	23	1.022E+01	1.022E+01	1.022E+01	23
24	1.022E+01	1.022E+01	1.022E+01	1.022E+01	24	1.022E+01	1.022E+01	1.022E+01	24
25	1.022E+01	1.022E+01	1.022E+01	1.022E+01	25	1.022E+01	1.022E+01	1.022E+01	25
26	1.022E+01	1.022E+01	1.022E+01	1.022E+01	26	1.022E+01	1.022E+01	1.022E+01	26
27	1.022E+01	1.022E+01	1.022E+01	1.022E+01	27	1.022E+01	1.022E+01	1.022E+01	27
28	1.022E+01	1.022E+01	1.022E+01	1.022E+01	28	1.022E+01	1.022E+01	1.022E+01	28
29	1.022E+01	1.022E+01	1.022E+01	1.022E+01	29	1.022E+01	1.022E+01	1.022E+01	29
30	1.022E+01	1.022E+01	1.022E+01	1.022E+01	30	1.022E+01	1.022E+01	1.022E+01	30
31	1.022E+01	1.022E+01	1.022E+01	1.022E+01	31	1.022E+01	1.022E+01	1.022E+01	31
32	1.022E+01	1.022E+01	1.022E+01	1.022E+01	32	1.022E+01	1.022E+01	1.022E+01	32
33	1.022E+01	1.022E+01	1.022E+01	1.022E+01	33	1.022E+01	1.022E+01	1.022E+01	33

Tableau A.8 : Résultats de l'analyse libre pour  $T_c = 29.2135^\circ\text{C}$

# NON-LINEAR LEAST-SQUARES CURVE FITTING PROGRAM

POINT CRITIQUE      DEP. VAR.: MIN Y = 1.005E+01    MAX Y = 1.028E+01    RANGE Y = 2.17E-01

					95% CONFIDENCE LIMITS			
IND. VAR(I)	NAME	COEFF. R(I)	S.E. COEF.	T-VALUE	LOWER	UPPER		
1	CONST	1.02811E+01	1.73E-04	5999.99	1.03E+01	1.03E+01		
2	PENIT	1.93137E+01	2.53E+00	7.3	1.39E+01	2.47E+01		
3	PRIORI	6.02499E+00	2.30E+00	2.6	1.32E+00	1.07E+01		
4	EXPOS	8.56479E-01	3.47E-02	24.7	7.86E-01	9.27E-01		
NO. OF OBSERVATIONS		33						
NO. OF COEFFICIENTS		4						
RESIDUAL DEGREES OF FREEDOM		29						
RESIDUAL ROOT MEAN SQUARE		.00046049						
RESIDUAL MEAN SQUARE		.00000021						
RESIDUAL SUM OF SQUARES		.00000515						
-----ORDERED BY COMPUTER INPUT-----				-----ORDERED BY RESIDUALS-----				
OBS. NO.	OBS. Y	FITTED Y	RESIDUAL	OBS. NO.	OBS. Y	FITTED	ORDERED RESID.	SEQ.
1	10.064200	10.063358	.000842	1	10.064200	10.063358	.000842	1
2	10.080300	10.080666	-.000366	29	10.281900	10.281267	.000633	2
3	10.098000	10.097819	.000181	17	10.276000	10.275432	.000568	3
4	10.114300	10.114801	-.000501	11	10.227400	10.226840	.000560	4
5	10.130600	10.131596	-.000996	6	10.148700	10.148184	.000516	5
6	10.148700	10.148184	.000516	12	10.241800	10.241290	.000510	6
7	10.164700	10.164539	.000161	30	10.281600	10.281231	.000369	7
8	10.180400	10.180631	-.000231	31	10.281500	10.281183	.000317	8
9	10.196200	10.196417	-.000217	19	10.277600	10.277378	.000222	9
10	10.212000	10.211846	.000154	20	10.278500	10.278232	.000218	10
11	10.227400	10.226840	.000560	16	10.274600	10.274402	.000198	11
12	10.241800	10.241290	.000510	33	10.281300	10.281109	.000191	12
13	10.254500	10.255011	-.000511	3	10.098000	10.097819	.000181	13
14	10.267800	10.267655	.000145	21	10.279300	10.279128	.000172	14
15	10.271700	10.272250	-.000550	28	10.251500	10.281330	.000170	15
16	10.274600	10.274402	.000198	7	10.164700	10.164539	.000161	16
17	10.276000	10.275432	.000568	10	10.212900	10.211846	.000154	17
18	10.276400	10.276426	-.000026	14	10.267800	10.267655	.000145	18
19	10.277600	10.277378	.000222	18	10.276400	10.276426	-.000026	19
20	10.278500	10.278232	.000268	27	10.281300	10.281369	-.000069	20
21	10.279300	10.279128	.000172	22	10.279600	10.279909	-.000100	21
22	10.279600	10.279909	-.000100	32	10.281000	10.281152	-.000152	22
23	10.280200	10.280576	-.000376	9	10.196200	10.196417	-.000217	23
24	10.280400	10.281113	-.000713	8	10.180400	10.180631	-.000231	24
25	10.280800	10.281404	-.000604	2	10.080300	10.080666	-.000366	25
26	10.280900	10.281404	-.000504	23	10.280200	10.280576	-.000376	26
27	10.281300	10.281359	-.000059	4	10.114300	10.114801	-.000501	27
28	10.281500	10.281330	.000170	26	10.280900	10.281404	-.000504	28
29	10.281900	10.281267	.000633	13	10.254500	10.255011	-.000511	29
30	10.281600	10.281231	.000369	15	10.271700	10.272250	-.000550	30
31	10.281500	10.281183	.000317	25	10.280800	10.281402	-.000602	31
32	10.281000	10.281152	-.000152	24	10.280400	10.281113	-.000713	32
33	10.281300	10.281109	.000191	5	10.130600	10.131596	-.000996	33

Tableau A.9 : Résultats de l'analyse libre pour  $T_c = 29.2136$  °C



# MINI-100 AC LEAST-SQUARES CURVE FITTING PROGRAM

POINT CRITERION DEP. VAR. : RIB Y = 1.005E+01 MAX Y = 1.026E+01 RANGE Y = 2.177E-01

IND. VARIABLE	RAME	CURF. (C1)	S.C. COEF.	T-VALUE	95% CONFIDENCE LIMITS	
					LOWER	UPPER
1	CHRSI	1.02811E+01	1.73E-04	6.66667	1.03E+01	1.03E+01
2	FINLE	1.93621E+01	2.66E+03	7.3	1.39E+01	2.48E+01
3	POSTRI	9.05660E+00	2.21E+00	2.6	1.33E+00	1.06E+01
4	EXPDS	8.56936E-01	3.47E-02	24.7	7.86E-01	9.28E-01

NO. OF OBSERVATIONS	33
NO. OF COEFFICIENTS	4
RESIDUAL DEGREES OF FREEDOM	29
RESIDUAL POOL MEAN SQUARE	.00000073
RESIDUAL MEAN SQUARE	.00000021
RESIDUAL SUM OF SQUARES	.00030616

-----ORDERED BY COMPUTER INPUT-----				-----ORDERED BY RESIDUALS-----			
OBS. NO.	OBS. Y	FITTED Y	RESIDUAL	OBS. NO.	OBS. Y	FITTED	ORDERED RESID.
1	10.056700	10.063357	.006657	1	10.064200	10.063357	.000843
2	10.040300	10.040606	-.000306	29	10.281900	10.281268	.000632
3	10.040000	10.040819	-.000819	17	10.276000	10.275431	.000569
4	10.115300	10.116301	-.001001	11	10.227400	10.226840	.000560
5	10.130600	10.131597	-.000997	6	10.146700	10.148185	.000515
6	10.146700	10.148195	-.000515	12	10.241800	10.241289	.000511
7	10.166700	10.166540	.000160	30	10.261600	10.261231	.000369
8	10.166700	10.166631	-.000031	31	10.281500	10.281161	.000317
9	10.196700	10.196418	-.000282	19	10.276000	10.277378	.000222
10	10.212000	10.211946	.000054	20	10.278500	10.278282	.000218
11	10.227400	10.226840	.000560	15	10.274600	10.274401	.000199
12	10.251300	10.251239	.000061	33	10.281300	10.281106	.000194
13	10.259400	10.259310	.000090	3	10.078000	10.078817	.000181
14	10.267800	10.267854	-.000054	21	10.279300	10.279128	.000172
15	10.271700	10.272250	-.000539	28	10.281500	10.281331	.000169
16	10.276000	10.275431	.000569	7	10.154700	10.154540	.000160
17	10.276000	10.275431	.000569	10	10.212000	10.211846	.000154
18	10.276000	10.276825	-.000825	14	10.267800	10.267654	.000146
19	10.277000	10.277378	-.000378	14	10.276400	10.276425	-.000025
20	10.278500	10.278282	.000218	27	10.281300	10.281370	-.000070
21	10.279300	10.279128	.000172	22	10.279800	10.279401	-.000401
22	10.279300	10.279301	-.000001	32	10.281000	10.281151	-.000151
23	10.280200	10.280577	-.000377	9	10.196200	10.196418	-.000218
24	10.280400	10.281114	-.000714	8	10.180400	10.180631	-.000231
25	10.280600	10.281401	-.000801	2	10.080300	10.080666	-.000366
26	10.280600	10.281405	-.000805	23	10.280200	10.280377	-.000177
27	10.281300	10.281370	-.000070	4	10.114300	10.114801	-.000501
28	10.281500	10.281431	.000069	26	10.280900	10.281405	-.000505
29	10.281900	10.281268	.000632	13	10.254500	10.255010	-.000510
30	10.281600	10.281231	.000369	12	10.271700	10.272250	-.000550
31	10.281500	10.281161	.000339	25	10.280600	10.281403	-.000803
32	10.281000	10.281151	-.000151	24	10.280400	10.281114	-.000714
33	10.281300	10.281106	.000194	5	10.130600	10.131597	-.000997

Tableau A.10 : Résultats de l'analyse libre pour  $T_c = 29.2137$  °C

# NON-LINEAR LEAST-SQUARES CURVE FITTING PROGRAM

POINT CRITERION DEPENDENT: MIN Y = 1.02E+01 MAX Y = 1.02E+01 RANGE Y = 2.177E-01

IND. VAR (I)	NAME	COEFF. (I)	S.E. COEFF.	T-VALUE	95% CONFIDENCE LIMITS	
					LOWER	UPPER
1	CONST	1.0211E+01	1.72E-04	999999	1.03E+01	1.03E+01
2	PENK	1.9617E+01	2.63E+00	7.3	1.39E+01	2.49E+01
3	PENK1	6.1137E+00	2.39E+00	2.6	1.33E+00	1.09E+01
4	EXPDS	8.52893E-01	3.90E-02	29.8	7.87E-01	9.29E-01

NO. OF OBSERVATIONS 33

NO. OF COEFFICIENTS 4

RESIDUAL DEGREES OF FREEDOM 29

RESIDUAL ROOT MEAN SQUARE .00066126

RESIDUAL MEAN SQUARE .00066021

RESIDUAL SUM OF SQUARES .00066617

-----ORDERED BY COMPUTER INPUT-----				-----ORDERED BY RESIDUALS-----			
ONS. NO.	ONS. Y	FITTED Y	P.T. SQUARED	ONS. NO.	ONS. Y	FITTED Y	ORDERED RESID. SEQ.
1	10.064200	10.053355	.000365	1	10.064200	10.063355	.000845 1
2	10.080309	10.089665	-.000365	29	10.281700	10.281270	.000630 2
3	10.078000	10.097818	.000162	17	10.276000	10.275430	.000570 3
4	10.116300	10.116302	-.000202	11	10.227600	10.226840	.000560 4
5	10.130600	10.131598	-.000395	6	10.148700	10.148186	.000514 5
6	10.148700	10.148196	.000216	12	10.241800	10.241288	.000512 6
7	10.164700	10.164541	.000159	30	10.281600	10.281232	.000368 7
8	10.180403	10.180632	-.000232	31	10.281500	10.281183	.000317 8
9	10.196200	10.196619	-.000219	19	10.277600	10.277377	.000223 9
10	10.212000	10.211946	.000156	20	10.276500	10.278282	.000218 10
11	10.227400	10.226840	.000369	34	10.281300	10.281098	.000202 11
12	10.241000	10.241268	.000212	16	10.274600	10.274400	.000200 12
13	10.254500	10.255098	-.000594	3	10.098000	10.097818	.000182 13
14	10.267800	10.267652	.000144	21	10.274300	10.279128	.000172 14
15	10.271700	10.272249	-.000548	23	10.281500	10.281333	.000167 15
16	10.274600	10.274906	.000269	7	10.164700	10.164541	.000159 16
17	10.276000	10.275919	.000579	10	10.212000	10.211846	.000154 17
18	10.276600	10.276625	-.000025	14	10.267800	10.267652	.000148 18
19	10.277600	10.277377	.000223	14	10.276400	10.276425	-.000025 19
20	10.278500	10.278232	.000214	27	10.281300	10.281373	-.000073 20
21	10.279500	10.279128	.000172	22	10.279400	10.279901	-.000101 21
22	10.279800	10.279901	-.000191	32	10.281000	10.281149	-.000149 22
23	10.280200	10.280579	-.000379	9	10.176200	10.176419	-.000219 23
24	10.280600	10.281116	-.000516	8	10.140400	10.140637	-.000232 24
25	10.280700	10.281405	-.000696	7	10.080300	10.080665	-.000365 25
26	10.280900	10.281498	-.000508	23	10.260700	10.280578	-.000378 26
27	10.281300	10.281373	-.000073	9	10.114300	10.114802	-.000502 27
28	10.281500	10.281598	.000098	26	10.260900	10.281408	-.000508 28
29	10.281900	10.281270	.000659	13	10.254500	10.255098	-.000504 29
30	10.281600	10.281252	.000343	15	10.271700	10.272249	-.000548 30
31	10.283500	10.281153	.000317	25	10.280300	10.281406	-.000606 31
32	10.281600	10.281147	-.000497	24	10.280400	10.281116	-.000716 32
33	10.281300	10.281268	.000032	2	10.130600	10.131598	-.000998 33

Tableau A.11 : Résultats de l'analyse libre pour  $T_c = 29.2138$  °C

POINT-CRITIQUE LEAST-SQUARES CURVE FITTING PROGRAM

POINT CRITIQUE DEP. VAR.: pH Y = 1.929E+01 MAX Y = 1.028E+01 RANGE Y = 2.177E-01

IND. VAR (I)	NAME	COEF. B (I)	S.E. COEF.	95% CONFIDENCE LIMITS	
				LOWER	UPPER
1	CONST	1.02811E+01	1.72E-04	1.03E+01	1.03E+01
2	PENTE	1.9417E+01	2.64E-09	1.94E+01	2.49E+01
3	PRICKI	6.11737E+09	2.34E+09	1.33E+00	1.09E+01
4	EXPUS	8.57893E-01	4.44E-02	7.87E-01	9.29E-01
NO. OF OBSERVATIONS 33					
NO. OF COEFFICIENTS 4					
RESIDUAL DEGREES OF FREEDOM 29					
RESIDUAL ROOT MEAN SQUARE .07996176					
RESIDUAL MEAN SQUARE .0009921					
RESIDUAL SUM OF SQUARES .00099217					
ORDERED BY COMPUTER INPUT			ORDERED BY RESIDUALS		
OBS. NO.	RES. Y	FITTED Y	RES. Y	OBS. NO.	ORDERED RESID. SEQ.
1	10.064200	10.053355	.000845	1	1
2	10.080300	10.080665	-.000365	2	2
3	10.094600	10.097918	-.003318	3	3
4	10.114300	10.114302	-.000002	4	4
5	10.130600	10.131598	-.000998	5	5
6	10.146700	10.148146	-.001446	6	6
7	10.164700	10.164591	.000109	7	7
8	10.180400	10.180532	-.000132	8	8
9	10.196200	10.196419	-.000219	9	9
10	10.212000	10.211846	.000154	10	10
11	10.227400	10.228340	-.000940	11	11
12	10.241800	10.241288	.000512	12	12
13	10.254500	10.253098	.001402	13	13
14	10.267800	10.267652	-.000148	14	14
15	10.271700	10.271254	.000463	15	15
16	10.274600	10.274500	.000100	16	16
17	10.276000	10.275419	.000581	17	17
18	10.276400	10.276425	-.000025	18	18
19	10.277600	10.277177	.000423	19	19
20	10.278500	10.278282	.000218	20	20
21	10.279300	10.279128	.000172	21	21
22	10.279800	10.279901	-.000101	22	22
23	10.280200	10.280200	.000000	23	23
24	10.280400	10.281149	-.000749	24	24
25	10.280600	10.281373	-.000773	25	25
26	10.280900	10.281403	-.000504	26	26
27	10.281300	10.281403	-.000100	27	27
28	10.281500	10.281403	-.000100	28	28
29	10.281900	10.281403	-.000504	29	29
30	10.281600	10.281403	-.000200	30	30
31	10.281500	10.281403	-.000100	31	31
32	10.281000	10.281403	-.000606	32	32
33	10.281300	10.281403	-.000100	33	33

Tableau A.12 : Résultats de l'analyse libre pour  $T_c = 29.2139$  °C



# NON-LINEAR LEAST-SQUARES CURVE FITTING PROGRAM

POINT CRITIQUE DEP. VAR.: MIN Y = 1.006E+01 MAX Y = 1.028E+01 RANGE Y = 2.177E-01

IND. VAR.(I)	NAME	COEF. B(I)	S.E. COEF.	T-VALUE	95 CONFIDENCE LIMITS	
					LOWER	UPPER
1	CONST	1.02811E+01	1.71E-04	*****	1.03E+01	1.03E+01
2	PENT	1.94466E+01	2.69E+00	7.2	1.39E+01	2.50E+01
3	PREDCT	6.14342E+00	2.36E+00	2.6	1.32E+00	1.10E+01
4	EXPDS	8.58289E-01	3.46E-02	24.8	7.88E-01	9.29E-01

NO. OF OBSERVATIONS 33

NO. OF COEFFICIENTS 4

RESIDUAL DEGREES OF FREEDOM 29

RESIDUAL ROOT MEAN SQUARE .00046159

RESIDUAL MEAN SQUARE .00000021

RESIDUAL SUM OF SQUARES .00000018

-----ORDERED BY COMPUTER INPUT-----

OBS. NO.	OBS. Y	FITTED Y	RESIDUAL
1	10.064200	10.063357	.000843
2	10.080300	10.080667	-.000367
3	10.096000	10.097821	.001821
4	10.114300	10.114805	.000505
5	10.130600	10.131600	-.001000
6	10.146700	10.148189	.001489
7	10.164700	10.164544	-.000156
8	10.180400	10.180635	.000235
9	10.196200	10.196421	.000221
10	10.212000	10.211848	-.000152
11	10.227400	10.226841	-.000559
12	10.241800	10.241289	-.000511
13	10.254500	10.255009	.000509
14	10.267800	10.267653	-.000147
15	10.271700	10.272248	.000548
16	10.274600	10.274401	-.000199
17	10.276000	10.275431	-.000569
18	10.276400	10.276425	.000025
19	10.277600	10.277378	-.000222
20	10.276500	10.278283	.001783
21	10.279300	10.279129	-.000171
22	10.279800	10.279902	.000102
23	10.280200	10.280579	.000379
24	10.280400	10.281117	.000717
25	10.280600	10.281408	.000808
26	10.280900	10.281409	.000509
27	10.281300	10.281374	.000074
28	10.281500	10.281335	-.000165
29	10.281900	10.281271	-.000629
30	10.281600	10.281233	-.000367
31	10.281500	10.281183	-.000317
32	10.281000	10.281148	.000148
33	10.281300	10.281091	-.000209

-----ORDERED BY RESIDUALS-----

OBS. NO.	OBS. Y	FITTED	ORDERED RESID.	SEQ.
1	10.064200	10.063357	.000843	1
29	10.261900	10.281271	.000629	2
17	10.276000	10.275431	.000569	3
11	10.227400	10.226841	.000559	4
6	10.148700	10.148189	.000511	5
12	10.241800	10.241289	.000511	6
30	10.281600	10.281233	.000367	7
31	10.281500	10.281183	.000317	8
19	10.277600	10.277378	.000222	9
20	10.276500	10.278283	.001783	10
33	10.281300	10.281091	.000209	11
16	10.274600	10.274401	.000199	12
3	10.096000	10.097821	.001821	13
21	10.279300	10.279129	.000171	14
28	10.281500	10.281335	.000165	15
7	10.164700	10.164544	.000156	16
10	10.212000	10.211848	.000152	17
14	10.267800	10.267653	.000147	18
18	10.276400	10.276425	.000025	19
27	10.261300	10.281374	.000074	20
22	10.279800	10.279902	.000102	21
32	10.281000	10.281148	.000148	22
9	10.196200	10.196421	.000221	23
8	10.180400	10.180635	.000235	24
2	10.080300	10.080667	.000367	25
23	10.280200	10.280579	.000379	26
4	10.114300	10.114805	.000505	27
13	10.254500	10.255009	.000509	28
26	10.280900	10.281409	.000509	29
15	10.271700	10.272248	.000548	30
25	10.280300	10.281408	.000808	31
24	10.280400	10.281117	.000717	32
5	10.130600	10.131600	.001000	33

Tableau A.13 : Résultats de l'analyse libre pour  $T_c = 29.2140$  °C

NON-LINEAR LEAST-SQUARES CURVE FITTING PROGRAM

POINT CELLID = DEP.VAR. = MIN Y = 1.024E+01 MAX Y = 1.024E+01 RANGE Y = 2.177E-01

IND. VAR. (1)		NAME	COEF. (BC1)	S.F. COEF.	T-VALUE	95% CONFIDENCE LIMITS	
1	2	CONST	1.02511E+01	1.29E-04	000000	LOWER	UPPER
2	3	PERM	1.27776E+01	1.21E-01	103.6	1.74E+01	2.02E+01
3	4	PFCR	6.42676E+00	1.12E-01	57.4	6.20E+00	6.66E+00
NO. OF OBSERVATIONS 33							
NO. OF COEFFICIENTS 3							
RESIDUAL DEGREES OF FREEDOM 30							
RESIDUAL ROOT MEAN SQUARE .00045220							
RESIDUAL MEAN SQUARE .00000620							
RESIDUAL SUM OF SQUARES .00000613							
-----ORDERED BY COMPUTER INPUT-----							
OBS. NO.	OBS. Y	FITTED Y	RESIDUAL	OBS. NO.	OBS. Y	FITTED Y	RESID.
1	10.064200	10.063329	.000871	1	10.064200	10.063329	.000871
2	10.030300	10.080651	-.000351	29	10.281900	10.281283	.000617
3	10.094000	10.097815	.000145	17	10.276000	10.275412	.000588
4	10.114300	10.114807	-.000507	11	10.227400	10.226856	.000544
5	10.130200	10.131610	-.000101	12	10.241800	10.241297	.000503
6	10.148700	10.148203	.000497	6	10.148700	10.148203	.000497
7	10.164700	10.164262	.000438	30	10.281600	10.281250	.000350
8	10.180400	10.180655	-.000255	31	10.281500	10.281207	.000293
9	10.196200	10.196441	-.000241	19	10.277600	10.277358	.000242
10	10.212000	10.211867	.000133	20	10.278500	10.278263	.000237
11	10.227400	10.226856	.000544	16	10.274600	10.274383	.000217
12	10.241800	10.241297	.000503	21	10.279300	10.279109	.000191
13	10.254500	10.255008	-.000508	3	10.098000	10.097815	.000185
14	10.267800	10.267641	.000159	14	10.267800	10.267641	.000159
15	10.271700	10.272233	-.000533	28	10.281500	10.281341	.000159
16	10.274600	10.276383	-.000217	33	10.281300	10.281143	.000157
17	10.276000	10.275412	.000588	7	10.164700	10.164562	.000138
18	10.278400	10.278506	-.000036	10	10.212000	10.211867	.000133
19	10.277600	10.277358	.000242	18	10.276400	10.276406	-.000006
20	10.278500	10.278263	.000237	27	10.281300	10.281377	-.000077
21	10.279300	10.279109	.000191	22	10.279800	10.279883	-.000083
22	10.279800	10.279883	-.000083	32	10.281000	10.281179	-.000179
23	10.280200	10.280362	-.000162	9	10.196200	10.196441	-.000241
24	10.280400	10.281193	-.000793	8	10.180400	10.180655	-.000255
25	10.280600	10.281592	-.000992	2	10.030300	10.080651	-.000544
26	10.280900	10.281407	-.000507	23	10.280200	10.280562	-.000362
27	10.281300	10.281377	-.000077	4	10.114300	10.114807	-.000507
28	10.281500	10.281341	.000159	26	10.280900	10.281407	-.000507
29	10.281900	10.281283	.000617	13	10.254500	10.255008	-.000508
30	10.281600	10.281250	.000350	15	10.271700	10.272233	-.000533
31	10.281400	10.281297	.000101	25	10.280800	10.281402	-.000602
32	10.281100	10.281179	-.000079	24	10.280400	10.281103	-.000703
33	10.281300	10.281143	.000157	5	10.130200	10.131610	-.000101

Tableau A.14 : Résultats de l'analyse pour  $T_c = 29.2132$  °C et  $\theta = 0.862$

# NON-LINEAR LEAST-SQUARES CURVE FITTING PROGRAM

POINT CRITERION      DEP. VAR.: MIN. Y = 1.095E+01    MAX. Y = 1.028E+01    RANGE Y = 2.177E-01

IND. VAR(I)	NAME	COEFF. (B1)	SCL. COEFF.	T-VALUE	95% CONFIDENCE LIMITS	
					LOWER	UPPER
1	CONST	1.02911E+01	1.25E-04	888888	1.03E+01	1.03E+01
2	P001	-1.966E+01	1.32E-01	195.1	1.91E+01	1.98E+01
3	P002	6.137E+00	1.97E-01	97.4	5.92E+00	6.36E+00
NO. OF OBSERVATIONS      33						
NO. OF COEFFICIENTS      3						
RESIDUAL DEGREES OF FREEDOM      30						
RESIDUAL ROOT MEAN SQUARE      .00000020						
RESIDUAL MEAN SQUARE      .000000613						
RESIDUAL SUM OF SQUARES						
-----ORDERED BY COMPUTER INPUT-----						
OBS. NO.	OBS. Y	FITTED Y	RESIDUAL	OBS. NO.	-----ORDERED BY RESIDUALS-----	
					UNORDERED	RESID. SEQ.
1	10.064200	10.063348	-.000848	1	10.064200	10.063348
2	10.080300	10.080662	-.000362	29	10.281900	10.281274
3	10.096000	10.097818	-.001818	17	10.276000	10.275425
4	10.114300	10.114805	-.000505	11	10.227400	10.226849
5	10.130600	10.131503	-.000903	6	10.148700	10.148193
6	10.148700	10.148193	-.000507	12	10.241800	10.241295
7	10.164700	10.164550	-.000150	30	10.281600	10.281239
8	10.180400	10.180642	-.000242	31	10.281500	10.281195
9	10.196200	10.196429	-.000229	19	10.277600	10.277370
10	10.212000	10.211956	-.000044	20	10.278500	10.278274
11	10.227400	10.226849	-.000551	16	10.274600	10.274395
12	10.241800	10.241295	-.000505	3	10.098000	10.097818
13	10.256500	10.255012	-.001488	21	10.279300	10.279120
14	10.267000	10.267651	-.000651	33	10.281300	10.281129
15	10.271700	10.272244	-.000544	28	10.281500	10.281334
16	10.274600	10.274395	-.000205	7	10.164700	10.164550
17	10.276000	10.275425	-.000575	14	10.267800	10.267651
18	10.276500	10.276418	-.000082	10	10.212000	10.211856
19	10.277600	10.277370	-.000230	18	10.276400	10.276418
20	10.278500	10.278274	-.000226	27	10.281300	10.281370
21	10.279300	10.279120	-.000180	22	10.279800	10.279492
22	10.279800	10.279592	-.000208	32	10.281000	10.281166
23	10.280700	10.280592	-.000108	9	10.196200	10.196429
24	10.280900	10.281197	-.000297	8	10.100400	10.100642
25	10.280900	10.281400	-.000500	2	10.080300	10.080662
26	10.280900	10.281400	-.000500	23	10.280200	10.280369
27	10.281300	10.281370	-.000070	26	10.280900	10.281403
28	10.281300	10.281334	-.000034	9	10.114300	10.114805
29	10.281900	10.281274	-.000626	13	10.254500	10.255012
30	10.281600	10.281370	-.000230	15	10.271700	10.272244
31	10.281500	10.281129	-.000376	25	10.280800	10.281400
32	10.281000	10.281166	-.000166	24	10.280600	10.281107
33	10.281300	10.281129	-.000171	5	10.130600	10.131603

Tableau A.15 : Résultats de l'analyse pour  $T_c = 29.2132$  °C et  $\theta = 0.858$

# NON-LINEAR LEAST-SQUARES CURVE FITTING PROGRAM

POINT COLLIMING DEPENDABLE: WITH Y = 1.000E+01 MAX T = 1.000E+01 RANGE Y = 2.177E-01

## 95% CONFIDENCE LIMITS

IND. VAR (I)	NAME	COEF. B (I)	S.C. COEF.	T-VALUE	LOWER	UPPER
1	CONST	1.02811E+01	1.29E-04	6000000	1.03E+01	1.03E+01
2	PHIL	1.99612E+01	1.35E-01	105.0	1.91E+01	1.98E+01
3	PRUCET	6.13415E+00	1.07E-01	57.4	5.92E+00	6.35E+00

## NO. OF OBSERVATIONS

33

## NO. OF COEFFICIENTS

3

## RESIDUAL DEGREES OF FREEDOM

30

## RESIDUAL TOTAL MEAN SQUARE

.000000231

## RESIDUAL MEAN SQUARE

.000000020

## RESIDUAL SUM OF SQUARES

.000000514

## ORDERED BY RESIDUALS

ORDS. NO.	ORDS. Y	ORDS. NO.	ORDS. Y	FITTED	ORDERED RESID.	SEQ.
1	10.062202	1	10.062202	10.063351	.000049	1
2	10.090300	29	10.201900	10.201272	.000628	2
3	10.098000	17	10.276000	10.275426	.000574	3
4	10.114300	11	10.227600	10.226847	.000553	4
5	10.130600	6	10.194700	10.194192	.000508	5
6	10.166700	12	10.241800	10.241294	.000506	6
7	10.164700	30	10.281600	10.281237	.000363	7
8	10.180400	31	10.201500	10.201191	.000309	8
9	10.196200	19	10.277600	10.277372	.000228	9
10	10.212000	20	10.276500	10.276276	.000224	10
11	10.227400	16	10.276000	10.274397	.000203	11
12	10.261600	3	10.098000	10.097819	.000181	12
13	10.264500	21	10.279300	10.279122	.000178	13
14	10.277800	33	10.281300	10.281122	.000178	14
15	10.277400	28	10.281500	10.281333	.000167	15
16	10.276000	7	10.164700	10.164548	.000152	16
17	10.276900	14	10.267800	10.267651	.000149	17
18	10.276400	10	10.212000	10.211854	.000146	18
19	10.277600	18	10.276400	10.276420	.000020	19
20	10.278500	27	10.281300	10.281371	.000071	20
21	10.279300	22	10.279400	10.279895	.000095	21
22	10.279400	32	10.281000	10.281161	.000161	22
23	10.280200	9	10.196200	10.196427	.000227	23
24	10.280600	8	10.180400	10.180640	.000240	24
25	10.280500	2	10.030300	10.030663	.000363	25
26	10.280900	23	10.280200	10.280571	.000371	26
27	10.281300	26	10.280900	10.281404	.000504	27
28	10.281200	4	10.114300	10.114805	.000505	28
29	10.281900	13	10.254500	10.255011	.000511	29
30	10.281600	15	10.271700	10.272245	.000545	30
31	10.281500	25	10.280800	10.281401	.000601	31
32	10.281000	24	10.280400	10.281109	.000709	32
33	10.281300	5	10.130600	10.131602	.001002	33

Tableau A.16 : Résultats de l'analyse pour  $T_c = 29.2134$  °C et  $\theta = 0.858$



# NON-LINEAR LEAST-SQUARES CURVE FITTING PROGRAM

POINT CRITERION DEP. VAR. : MIN Y = 1.000E+01 MAX Y = 1.020E+01 RANGE Y = 2.177E-01

IND. VAR(I)	NAME	COEF. (I)	S.E. COEF.	T-VALUE	95% CONFIDENCE LIMITS	
					LOWER	UPPER
1	CONST	1.0231E+01	1.25E-04	8000000	1.03E+01	1.03E+01
2	PRC1	1.9722E+01	1.94E-01	103.5	1.94E+01	2.02E+01
3	PRC2	6.4233E+00	1.12E-01	57.3	6.19E+00	6.65E+00

NO. OF OBSERVATIONS				NO. OF COEFFICIENTS			
33				3			
RESIDUAL DEGREES OF FREEDOM				30			
RESIDUAL ROOT MEAN SQUARE				.00005225			
RESIDUAL MEAN SQUARE				.0000020			
RESIDUAL SUM OF SQUARES				.00000516			
ORDERED BY COMPUTER INPUT				ORDERED BY RESIDUALS			
OBS. NO.	OBS. Y	FITTED Y	RESIDUAL	OBS. NO.	OBS. Y	FITTED Y	ORDERED RES ID. SEQ.
1	10.054200	10.06332	.00868	1	10.064200	10.06332	.000868 1
2	10.040300	10.04052	-.00022	29	10.281900	10.281282	.000618 2
3	10.098000	10.097815	.000185	17	10.276000	10.275414	.000586 3
4	10.114300	10.114807	-.000507	11	10.227400	10.226854	.000546 4
5	10.130600	10.131609	-.001009	12	10.241800	10.241296	.000504 5
6	10.148700	10.148202	.000498	6	10.148700	10.148202	.000498 6
7	10.164700	10.164561	.000139	30	10.281600	10.281248	.000352 7
8	10.180400	10.180654	-.000254	31	10.281500	10.281203	.000297 8
9	10.196200	10.196440	-.000240	19	10.277600	10.277361	.000239 9
10	10.212000	10.211865	.000135	29	10.278500	10.278265	.000235 10
11	10.227400	10.226854	.000546	16	10.274600	10.274385	.000215 11
12	10.241800	10.241296	.000504	21	10.279300	10.279111	.000189 12
13	10.254500	10.255006	-.000506	3	10.078000	10.07815	.000185 13
14	10.267800	10.267642	.000158	33	10.281300	10.281136	.000164 14
15	10.271700	10.272234	-.000534	28	10.281500	10.281341	.000159 15
16	10.274600	10.274385	.000215	14	10.267800	10.267642	.000158 16
17	10.277600	10.275414	.000546	7	10.164700	10.164561	.000139 17
18	10.276400	10.276408	-.000008	10	10.212000	10.211865	.000135 18
19	10.277600	10.277361	.000239	19	10.276400	10.276408	.000008 19
20	10.278500	10.278265	.000235	27	10.281300	10.281377	.000077 20
21	10.279300	10.279111	.000189	22	10.279800	10.279885	.000085 21
22	10.279800	10.279485	.000315	32	10.281000	10.281174	.000174 22
23	10.280200	10.280564	-.000364	9	10.196200	10.196440	.000240 23
24	10.280400	10.281105	-.000705	8	10.180400	10.180654	.000254 24
25	10.280800	10.281403	-.000603	2	10.080300	10.080652	.000352 25
26	10.280900	10.281404	-.000504	23	10.280200	10.280564	.000364 26
27	10.281300	10.281377	.000077	4	10.114300	10.114807	.000507 27
28	10.281500	10.281341	.000159	13	10.254500	10.255008	.000508 28
29	10.281700	10.281282	.000518	26	10.280700	10.281408	.000508 29
30	10.281600	10.281248	.000352	15	10.271700	10.272234	.000534 30
31	10.281500	10.281203	.000307	25	10.280800	10.281403	.000603 31
32	10.281000	10.281174	.000174	24	10.280400	10.281105	.000205 32
33	10.281300	10.281377	.000077	7	10.164700	10.164561	.000139 33

Tableau A.17 : Résultats de l'analyse pour  $T_c = 29.2134$  °C et  $\theta = 0.862$



## ANNEXE A

### LE MODELE MICELLAIRE D'OXTOBY ET METIU <sup>14,15</sup>

La méthode du groupe de renormalisation, constituant une approche globale pour l'étude théorique des phénomènes critiques, est basée sur une description topologique des phénomènes dans un espace abstrait: l'espace des paramètres. Elle consiste en une série de correspondances entre les paramètres définissant des états physiques différents; correspondances qui dans de nombreux cas se réduisent à des modifications d'échelles. Le modèle micellaire <sup>14,15</sup> proposé par Oxtoby et Métu, est en fait une réalisation physique de cette approche. Le modèle est caractérisé par une hiérarchie d'associations et la transformation d'un niveau d'association à un autre, correspond en fait à un changement d'échelle dans le groupe de renormalisation.

Le modèle micellaire est défini par la donnée de deux fonctions: la première  $N(\ell, \xi)$  est la densité numérique de micelles de dimension linéaire  $\ell$  présentes à la température  $T$  qui correspond à la longueur de corrélation  $\xi$ ; et la seconde  $(n(r, \ell) - n_c)$  est la variation de concentration à l'intérieur d'une micelle de dimension linéaire  $\ell$ . ( $r$  désignant la distance au centre de la micelle où la fonction est évaluée).

Ces deux fonctions étant des fonctions homogènes de leurs arguments, elles sont alors de la forme:

$$N(\ell, \xi) = B h(\ell/\xi) / \ell^y \quad (A 1)$$

$$n(r, \ell) - n_c = \pm A f(r/\ell) / \ell^x \quad (A 2)$$

où  $A$  et  $B$  sont des constantes,  $h(x)$  et  $f(x)$  sont des fonctions d'échelle et  $x$  et  $y$  les exposants critiques.

# NON-LINEAR LEAST-SQUARES CURVE FITTING PROGRAM

POINT CRITIQUE DEP.VAR.: MIN Y = 1.006E+01 MAX Y = 1.028E+01 RANGE Y = 2.177E-01

IND.VAR(I)	NAME	COEF.B(I)	S.E. COEF.	T-VALUE	95 CONFIDENCE LIMITS	
					LOWER	UPPER
1	CONST	1.02811E+01	1.25E-04	*****	1.03E+01	1.03E+01
2	PENTE	1.94544E+01	1.85E-01	105.2	1.91E+01	1.98E+01
3	PRECRI	6.14234E+00	1.07E-01	57.5	5.92E+00	6.36E+00

NO. OF OBSERVATIONS 33  
 NO. OF COEFFICIENTS 3  
 RESIDUAL DEGREES OF FREEDOM 30  
 RESIDUAL ROOT MEAN SQUARE .00045135  
 RESIDUAL MEAN SQUARE .00000020  
 RESIDUAL SUM OF SQUARES .00000611

ORDERED BY COMPUTER INPUT				ORDERED BY RESIDUALS				
OBS. NO.	OBS. Y	FITTED Y	RESIDUAL	OBS. NO.	OBS. Y	FITTED Y	ORDERED RESID.	SEQ.
1	10.064200	10.063345	.000855	1	10.064200	10.063345	.000855	1
2	10.080300	10.080659	-.000359	29	10.281900	10.281276	.000624	2
3	10.098000	10.097817	.000183	17	10.276000	10.275422	.000578	3
4	10.114300	10.114805	-.000505	11	10.227400	10.226851	.000549	4
5	10.130600	10.131604	-.001004	6	10.148700	10.148195	.000505	5
6	10.148700	10.148195	.000505	12	10.241800	10.241297	.000503	6
7	10.164700	10.164552	.000148	30	10.281600	10.281242	.000358	7
8	10.180400	10.180645	-.000245	31	10.281500	10.281199	.000301	8
9	10.196200	10.196432	-.000232	19	10.277600	10.277367	.000233	9
10	10.212000	10.211859	.000141	20	10.278500	10.278271	.000229	10
11	10.227400	10.226851	.000549	16	10.274600	10.274393	.000207	11
12	10.241800	10.241297	.000503	21	10.279300	10.279116	.000184	12
13	10.254500	10.255013	-.000513	3	10.098000	10.097817	.000183	13
14	10.267800	10.267650	.000150	28	10.281500	10.281334	.000166	14
15	10.271700	10.272242	-.000542	33	10.281300	10.281139	.000161	15
16	10.274600	10.274393	.000207	14	10.267800	10.267650	.000150	16
17	10.276000	10.275422	.000578	7	10.164700	10.164552	.000148	17
18	10.276400	10.276415	-.000015	10	10.212000	10.211859	.000141	18
19	10.277600	10.277367	.000233	18	10.276400	10.276415	-.000015	19
20	10.278500	10.278271	.000229	27	10.281300	10.281370	-.000070	20
21	10.279300	10.279116	.000184	22	10.279800	10.279889	-.000089	21
22	10.279800	10.279889	-.000089	32	10.281000	10.281172	-.000172	22
23	10.280200	10.280565	-.000365	9	10.196200	10.196432	-.000232	23
24	10.280400	10.281103	-.000703	8	10.180400	10.180645	-.000245	24
25	10.280800	10.281397	-.000597	2	10.080300	10.080659	-.000359	25
26	10.280900	10.281401	-.000501	23	10.280200	10.280565	-.000365	26
27	10.281300	10.281370	-.000070	26	10.280900	10.281401	-.000501	27
28	10.281500	10.281334	.000166	4	10.114300	10.114805	-.000505	28
29	10.281900	10.281276	.000624	13	10.254500	10.255013	-.000513	29
30	10.281600	10.281242	.000358	15	10.271700	10.272242	-.000542	30
31	10.281500	10.281199	.000301	25	10.280800	10.281397	-.000597	31
32	10.281000	10.281172	-.000172	24	10.280400	10.281103	-.000703	32
33	10.281300	10.281139	.000161	5	10.130600	10.131604	-.001004	33

Tableau A.18 : Résultats de l'analyse pour  $T_c = 29.2130$  °C et  $\theta = 0.858$

# NON-LINEAR LEAST-SQUARES CURVE FITTING PROGRAM

POINT CRITIQUE DEP. VAR.: MIN. Y = 1.006E+01 MAX. Y = 1.028E+01 RANGE Y = 2.177E-01

IND. VAR. (I)	NAME	COEF. B(I)	S.E. COEF.	T-VALUE	95% CONFIDENCE LIMITS	
					LOWER	UPPER
1	CONST	1.02811E+01	1.25E-04	*****	1.03E+01	1.03E+01
2	PENTE	1.97856E+01	1.91E-01	103.6	1.94E+01	2.02E+01
3	PRECRI	6.43177E+00	1.12E-01	57.5	6.20E+00	6.66E+00

NO. OF OBSERVATIONS 33  
 NO. OF COEFFICIENTS 3  
 RESIDUAL DEGREES OF FREEDOM 30  
 RESIDUAL ROOT MEAN SQUARE .00045173  
 RESIDUAL MEAN SQUARE .00000020  
 RESIDUAL SUM OF SQUARES .00000612

ORDERED BY COMPUTER INPUT				ORDERED BY RESIDUALS			
OBS. NO.	OBS. Y	FITTED Y	RESIDUAL	OBS. NO.	OBS. Y	FITTED Y	ORDERED RESID. SEQ.
1	10.064200	10.063326	.000874	1	10.064200	10.063326	.000874 1
2	10.080300	10.080648	-.000348	29	10.281900	10.281285	.000615 2
3	10.098000	10.097814	.000186	17	10.276000	10.275410	.000590 3
4	10.114300	10.114807	-.000507	11	10.227400	10.226859	.000541 4
5	10.130600	10.131611	-.001011	12	10.241800	10.241299	.000501 5
6	10.148700	10.148205	.000495	6	10.148700	10.148205	.000495 6
7	10.164700	10.164565	.000135	30	10.281600	10.281253	.000347 7
8	10.180400	10.180658	-.000258	31	10.281500	10.281211	.000289 8
9	10.196200	10.196444	-.000244	19	10.277600	10.277356	.000244 9
10	10.212000	10.211870	.000130	20	10.278500	10.278260	.000240 10
11	10.227400	10.226859	.000541	16	10.274600	10.274381	.000219 11
12	10.241800	10.241299	.000501	21	10.279300	10.279106	.000194 12
13	10.254500	10.255009	-.000509	3	10.098000	10.097814	.000186 13
14	10.267800	10.267640	.000160	14	10.267800	10.267640	.000160 14
15	10.271700	10.272231	-.000531	28	10.281500	10.281342	.000158 15
16	10.274600	10.274381	.000219	33	10.281300	10.281152	.000148 16
17	10.276000	10.275410	.000590	7	10.164700	10.164565	.000135 17
18	10.276400	10.276403	-.000003	10	10.212000	10.211870	.000130 18
19	10.277600	10.277356	.000244	18	10.276400	10.276403	-.000003 19
20	10.278500	10.278260	.000240	27	10.281300	10.281376	-.000076 20
21	10.279300	10.279106	.000194	22	10.279800	10.279880	-.000080 21
22	10.279800	10.279880	-.000080	32	10.281000	10.281185	-.000185 22
23	10.280200	10.280558	-.000358	9	10.196200	10.196444	-.000244 23
24	10.280400	10.281099	-.000699	8	10.180400	10.180658	-.000258 24
25	10.280800	10.281399	-.000599	2	10.080300	10.080648	-.000348 25
26	10.280900	10.281405	-.000505	23	10.280200	10.280558	-.000358 26
27	10.281300	10.281376	-.000076	26	10.280900	10.281405	-.000505 27
28	10.281500	10.281342	.000158	4	10.114300	10.114807	-.000507 28
29	10.281900	10.281285	.000615	13	10.254500	10.255009	-.000509 29
30	10.281600	10.281253	.000347	15	10.271700	10.272231	-.000531 30
31	10.281500	10.281211	.000289	25	10.280800	10.281399	-.000599 31
32	10.281000	10.281185	-.000185	24	10.280400	10.281099	-.000699 32
33	10.281300	10.281152	.000148	5	10.130600	10.131611	-.001011 33

Tableau A.19 : Résultats de l'analyse pour  $T_c = 29.2130^{\circ}\text{C}$  et  $\theta = 0.862$

# NON-LINEAR LEAST-SQUARES CURVE FITTING PROGRAM

POINT CRITIQUE DEP.VAR.: MIN Y = 1.006E+01 MAX Y = 1.028E+01 RANGE Y = 2.177E-01

IND.VAR(I)	NAME	COEF.B(I)	S.E. COEF.	T-VALUE	95 CONFIDENCE LIMITS	
					LOWER	UPPER
1	CONST	1.02811E+01	1.26E-04	*****	1.03E+01	1.03E+01
2	PENTE	2.09017E+01	2.12E-01	98.8	2.05E+01	2.13E+01
3	PRECRI	7.42113E+00	1.30E-01	57.1	7.16E+00	7.69E+00

NO. OF OBSERVATIONS 33  
 NO. OF COEFFICIENTS 3  
 RESIDUAL DEGREES OF FREEDOM 30  
 RESIDUAL ROOT MEAN SQUARE .00045448  
 RESIDUAL MEAN SQUARE .00000021  
 RESIDUAL SUM OF SQUARES .00000620

ORDERED BY COMPUTER INPUT			
OBS. NO.	OBS. Y	FITTED Y	RESIDUAL
1	10.064200	10.063271	.000929
2	10.080300	10.080617	-.000317
3	10.098000	10.097803	.000197
4	10.114300	10.114813	-.000513
5	10.130600	10.131631	-.001031
6	10.148700	10.148235	.000465
7	10.164700	10.164601	.000099
8	10.180400	10.180697	-.000297
9	10.196200	10.196481	-.000281
10	10.212000	10.211900	.000100
11	10.227400	10.226879	.000521
12	10.241800	10.241305	.000495
13	10.254500	10.254997	-.000497
14	10.267800	10.267611	.000189
15	10.271700	10.272197	-.000497
16	10.274600	10.274345	.000255
17	10.276000	10.275375	.000625
18	10.276400	10.276368	.000032
19	10.277600	10.277321	.000279
20	10.278500	10.278227	.000273
21	10.279300	10.279076	.000224
22	10.279800	10.279853	-.000053
23	10.280200	10.280538	-.000338
24	10.280400	10.281089	-.000689
25	10.280800	10.281406	-.000606
26	10.280900	10.281417	-.000517
27	10.281300	10.281395	-.000095
28	10.281500	10.281365	.000135
29	10.281900	10.281314	.000586
30	10.281600	10.281284	.000316
31	10.281500	10.281245	.000255
32	10.281000	10.281221	-.000221
33	10.281300	10.281170	.000110

ORDERED BY RESIDUALS				
OBS. NO.	OBS. Y	FITTED	ORDERED RESID.	SEQ.
1	10.064200	10.063271	.000929	1
17	10.276000	10.275375	.000625	2
29	10.281900	10.281314	.000586	3
11	10.227400	10.226879	.000521	4
12	10.241800	10.241305	.000495	5
6	10.148700	10.148235	.000465	6
30	10.281600	10.281284	.000316	7
19	10.277600	10.277321	.000279	8
20	10.278500	10.278227	.000273	9
31	10.281500	10.281245	.000255	10
16	10.274600	10.274345	.000255	11
21	10.279300	10.279076	.000224	12
3	10.098000	10.097803	.000197	13
14	10.267800	10.267611	.000189	14
28	10.281500	10.281365	.000135	15
33	10.281300	10.281190	.000110	16
10	10.212000	10.211900	.000100	17
7	10.164700	10.164601	.000099	18
18	10.276400	10.276368	.000032	19
22	10.279800	10.279853	-.000053	20
27	10.281300	10.281395	-.000095	21
32	10.281000	10.281221	-.000221	22
9	10.196200	10.196481	-.000281	23
8	10.180400	10.180697	-.000297	24
2	10.080300	10.080617	-.000317	25
23	10.280200	10.280538	-.000338	26
15	10.271700	10.272197	-.000497	27
13	10.254500	10.254997	-.000497	28
4	10.114300	10.114813	-.000513	29
26	10.280900	10.281417	-.000517	30
25	10.280800	10.281406	-.000606	31
24	10.280400	10.281089	-.000689	32
5	10.130600	10.131631	-.001031	33

Tableau A.20 : Résultats de l'analyse pour  $T_c = 29.2130^{\circ}\text{C}$  et  $\theta = 0.875$



# NON-LINEAR LEAST-SQUARES CURVE FITTING PROGRAM

POINT CDITION      DEP. VAR.: F10 Y = 1.006E+01    MAX Y = 1.026E+01    RANGE Y = 2.177E-01

IND. VAR.(1)	NAME	COEF. (1)	S.C.C. COEF.	T-VALUE	95% CONFIDENCE LIMITS	
					LOWER	UPPER
1	CONST	1.02612E+01	1.27E-04	99999	1.03E+01	1.03E+01
2	PRDCT	2.2766E+01	2.99E-01	71.8	2.23E+01	2.33E+01
3	PRDCT	9.11295E+00	1.02E-01	56.2	8.78E+00	9.44E+00

NO. OF OBSERVATIONS      33

NO. OF COEFFICIENTS      3

RESIDUAL DEGREES OF FREEDOM      30

RESIDUAL MEAN SQUARE      .00046190

RESIDUAL SUM OF SQUARES      .00000021

RESIDUAL SUM OF SQUARES      .00000639

-----ORDERED BY COMPUTER INPUT-----									
-----ORDERED BY RESIDUALS-----									
OBS. NO.	OBS. Y	FITTED Y	RESIDUAL	OBS. NO.	OBS. Y	FITTED Y	ORDERED RESID.	SEQ.	
1	10.066200	10.066198	-.001002	1	10.066200	10.066198	-.001002	1	
2	10.080300	10.080576	-.000276	17	10.276000	10.275327	-.000673	2	
3	10.070000	10.077789	-.000211	29	10.281900	10.281352	-.000548	3	
4	10.114300	10.114822	-.000522	11	10.227400	10.226904	-.000496	4	
5	10.130600	10.131659	-.001059	12	10.241800	10.241311	-.000489	5	
6	10.148700	10.148275	-.000425	6	10.148700	10.148275	-.000425	6	
7	10.164700	10.164699	-.000001	19	10.276000	10.277276	-.001276	7	
8	10.180400	10.180797	-.000397	20	10.278500	10.278184	-.000316	8	
9	10.196200	10.196529	-.000329	16	10.274600	10.274298	-.000302	9	
10	10.212000	10.211539	-.000461	30	10.261600	10.261326	-.000274	10	
11	10.227400	10.226799	-.000606	21	10.279300	10.279036	-.000264	11	
12	10.241800	10.241311	-.000489	14	10.267800	10.267571	-.000229	12	
13	10.256200	10.255930	-.000270	3	10.098000	10.097789	-.000211	13	
14	10.276000	10.275327	-.000673	31	10.281500	10.281291	-.000209	14	
15	10.277400	10.277151	-.000249	28	10.281500	10.281396	-.000104	15	
16	10.278500	10.278184	-.000316	18	10.276000	10.276321	-.000321	16	
17	10.279300	10.279036	-.000264	10	10.212000	10.211939	-.000061	17	
18	10.279300	10.279300	-.000000	33	10.281300	10.281240	-.000060	18	
19	10.279300	10.279300	-.000000	7	10.164700	10.164649	-.000051	19	
20	10.279300	10.279300	-.000000	22	10.279300	10.279819	-.000519	20	
21	10.279300	10.279300	-.000000	27	10.281300	10.281421	-.000121	21	
22	10.279300	10.279300	-.000000	32	10.281000	10.281269	-.000269	22	
23	10.280500	10.280512	-.000012	2	10.080300	10.080576	-.000276	23	
24	10.280500	10.281076	-.000576	23	10.280300	10.280512	-.000212	24	
25	10.280500	10.281416	-.000916	9	10.196200	10.196529	-.000329	25	
26	10.280500	10.281416	-.000916	8	10.148700	10.148275	-.000425	26	
27	10.281300	10.281421	-.000121	15	10.271700	10.272151	-.000451	27	
28	10.281300	10.281396	-.000096	13	10.254500	10.254980	-.000480	28	
29	10.281300	10.281396	-.000096	4	10.114300	10.114822	-.000522	29	
30	10.281300	10.281396	-.000096	26	10.280300	10.281416	-.001116	30	
31	10.281300	10.281396	-.000096	25	10.280800	10.281416	-.000616	31	
32	10.281300	10.281396	-.000096	24	10.260400	10.261076	-.000676	32	
33	10.281300	10.281396	-.000096	5	10.130600	10.131659	-.001059	33	

Tableau A.21 : Résultats de l'analyse pour  $T_c = 29.2130^\circ\text{C}$  et  $\theta = 0.890$

## BIBLIOGRAPHIE

1. J.M.H. Levett Sengers, chap. 14 dans "Experimental Thermodynamic" , vol. II B, Le Neidre et B. Vodar Eds. Butterworths, London 1975 .
2. B. Ripley et R. McIntosh, Can. J. Chem. 39 ,526 (1961)
3. I. Lubesky et R. McIntosh, Can. J. Chem. 51 , 545 (1973)
4. M. Givon, L. Pelah et V. Efron, Phys. Lett. 48A , 1 (1974)
5. I. Lubesky et R. McIntosh, Can. J. Chem. 52 , 3176 (1974)
6. M. Hollecker, J. Goulon, J.-M. Thiebaut et J.-L. Rivail, Ch. Ph. 11, 99 (1975).
7. R. Halliwell, D. Hutchinson et R. McIntosh, Can. J. Chem. 54,1139 (1976)
8. M. Konecki, Chem. Phys. Lett. 57 , 90 (1978)
9. J. Thoen, R. Kindt et W. VanDael, Phys. Lett. 76 , 445 (1980)
10. M. Merabet et T.K. Bose, Phys. Rev. A , (soumis)
11. G. Stell et J.S. Hoyer, Phys. Rev. Lett. 33 , 1268 (1974)
12. L. Mistura, J. Chem. Phys. 59 , 4563 (1973)
13. J. Goulon, J.L. Greffe et D.W. Oxtoby, J. Chem. Phys. 70 ,4742 (1979)
14. D.W. Oxtoby, Phys. Rev. A15 ,1251 (1977)
15. D.W. Oxtoby et H. Metiu, Phys. Rev. Lett. 36 , 1092 (1976)
16. H.E. Stanley, "Introduction to phases transitions and critical phenomena"  
Oxford University Press, New York 1971.
17. C. Domb et M.S. Green, "Phases transitions and critical phenomena"  
Academic Press, New York 1975.
18. L.P. Kadanoff, W. Gotze, D. Hamblen, R. Hecht, E.A.S. Lewis, V.V. Palciauskas,  
M. Rayl, J. Swift, D. Aspnes et J. Kane, Rev. Mod. Phys.39 ,395 (1967).

19. K.G. Wilson, Phys. Rev. B4 , 3174 (1971)
20. S.K. Ma, "Modern theory of critical phenomena", Benjamin, Reading Mass. 1976.
21. G. Toulouse et P. Pfeuty, "Introduction au groupe de renormalisation et à ses applications : phénomènes critiques et autres ", P. U. G. 1975.
22. "Proceeding of the international school of physics \*ENRICO FERMI\* : Critical Phenomena", M.S. Green Ed., Academic Press, New York 1971.
23. N.S. Snider, J. Chem. Phys. 55 , 3994 (1971)
24. P. Debye et K. Kleboth, J. Chem. Phys. 42 , 3155 (1965)
25. T.J. Bhattacharyya, H.P. Roy et D.Das Gupta, Chem. Phys. Lett. 4 , 541 (1970)
26. M. Fixman, J. Chem. Phys. 36 , 1961 (1962)
27. M. Fixman, J. Chem. Phys. 36 , 1957 (1962)
28. J.O. Hirschfelder, C.F. Curtiss et R.B. Bird, "Molecular theory of gases and liquids" , Wiley, New York 1967.
29. L. Mistura, J. Chem. Phys. 49 , 1419 (1968)
30. R.B. Griffiths et J.C. Wheeler, Phys. Rev. A2 , 1047 (1970)
31. C. Grosse et J.L. Greffe, J. Chim. Phys. 37 , 305 (1979)
32. K.W. Wagner , Arch. Electrotech. 2 , 371 (1914)
33. C.J.F. Bottcher , Rec. Trav. Chim. 64 , 47 (1945)
34. J.C. LeGuillou et J. Zin-Justin, Phys. Rev. B21, 3976 (1980)
35. W.J. Camp, D. Saul, P. VanDyke et M. Wortis, Phys. Rev. 14B , 3990 (1976)
36. M. Ley-Koo et M.S. Green, Phys. Rev. 16A , 2483 (1977)
37. J.V. Sengers, D. Bedeaux, P. Mazur et S.C. Greer, Physica 104A , 573 (1980)
38. J.A. Riddick et W.B. Bunger, "Organic Solvents" dans "Tech. of Chemistry"

39. D. Beysens , J. Chem. Phys. 71 , 2557 (1979)
40. D. Jacobs et S.C. Greer, Phys. Rev. A24, 2075 (1981)
41. M.R. Moldover, J.V. Sengers, R.W. Gammon et R.J. Hocken, Rev. Mod. Phys. 51 ,  
79 (1979)
42. C. Daniel et F.S. Wood, "Fitting equations to data", Wiley, N-Y, 1971
43. N.E. Hill, W.E. Vaughan, A.H. Price et M. Davies, "Dielectric properties  
and molecular behaviour", Van Nostrand Reinhold, London 1969.